

**IV Международная конференция
IV International Conference**

**Высокоспиновые молекулы
и молекулярные магнетики**

**High-spin Molecules
and Molecular Magnets**

Тезисы докладов

Abstracts

Екатеринбург, октябрь 14—19

Ekaterinburg, October 14—19

2008

IV Международная конференция
IV International Conference

Высокоспиновые молекулы
и молекулярные магнетики

High-spin Molecules
and Molecular Magnets

Тезисы докладов
Abstracts

Екатеринбург, октябрь 14—19
Ekaterinburg, October 14—19
2008

Организаторы

Российская академия наук
Научный совет по органической и элементоорганической химии РАН
Научный совет по химическому строению и реакционной
способности РАН
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
Институт физики металлов УрО РАН
Институт «Международный томографический центр» СО РАН
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Институт химической физики РАН
Российский фонд фундаментальных исследований
Фирма BRUKER

Organisers

Russian Academy of Science
Russian Foundation for Basic Research
Scientific Council on Organic and Organoelement Chemistry
Research Council on Chemical Structure and Reactivity
I. Postovski Institute of Organic Synthesis, UB RAS
Institute of Metal Physics UB RAS
International Tomography Center SB RAS
N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry
Institute of Chemical Physics
Firm BRUKER

Тезисы докладов IV Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» представлены в сборнике в авторской редакции.

The presented abstracts were printed from authors electronic files without any revisions.

СОДЕРЖАНИЕ

Устные доклады Oral presentations

<i>Lahcène Ouahab</i> Homo and hetero metallic 1D polymeric magnetic chains and multifunctional materials	13
<i>Kurmaev E.Z., Postnikov A.V.</i> Spectroscopic studies of $M(hfac)_2$ heterospin polymers ($M = Mn, Co, Ni, Cu$) . .	14
<i>Волошин Я.З., Новиков В.В., Лебедев А.Ю., Пауков И.Е., Ковалевская Ю.А.</i> Электронная и пространственная структура макробициклических комплексов кобальта (II) и спиновые переходы в них по данным РСА, магнетохимии, ЭПР и калориметрии	15
<i>Летягин А.Ю., Овчаренко В.И., Фурсова Е.Ю., Савелов А.А., Толстикова Т.Г.</i> Нитрокислые контрастные средства для МРТ-визуализации патологии в экспериментальной медицине	16
<i>Нефедов С.Е.</i> Гомо-, гетерометаллические комплексы переходных металлов, имеющие строение «китайского» фонарика	17
<i>Фурсова Е.Ю., Овчаренко В.И., Горелик Е.В., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Черкасов В.К., Абакумов Г.А.</i> Координационные полимеры на основе комплексов Cu^{II} и Mn^{II} с 2-окси-1,4-бензохиноном	18
<i>Фокин С.В., Овчаренко В.И., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Болтачева Н.С., Ячевский Д.С., Чижов Д.Л., Филякова В.И., Чарушин В.Н.</i> Новые биядерные металлсодержащие матрицы в дизайне молекулярных магнетиков	19
<i>Bagryanskaya E., Veber S., Fedin M., Ovcharenko V., Gromov I., Golgarb D.</i> Exchange interaction in strongly-coupled spin triads as studied EPR	20
<i>Шестаков А.Ф., Савиных Т.А.</i> Архитектура связей металл—металл и спиновые состояния в октаэдрических комплексах $Mo(III)$	21
<i>Лавренова Л.Г.</i> Спиновый переход $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ в координационных соединениях железа (II) с производными 1,2,4-триазола и пиразола	22
<i>Kulikov A.V., Dmitriev A.I., Shishlov M.N.</i> Detection of triplet paramagnetic centers in polyaniline by squid	23
<i>Кискин М.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.</i> Магнитные координационные полимеры	24
<i>Чупахин О.Н., Чарушин В.Н., Русинов В.Л., Салоутин В.И.</i> Дизайн азотсодержащих лигандов	25
<i>Черкасов В.К.</i> Дизайн мультиспиновых систем на основе <i>o</i> -семихиноновых и <i>o</i> -аминосемихиноновых комплексов металлов	26

<i>Мазалов Л.Н., Диков Ю.П., Соколов В.В., Крючкова Н.А., Фоменко С.В., Коротяев Е.В.</i>	
Изучение зарядового и магнитного состояния атомов переходных металлов в интеркалированных дисульфидах 3d-металлов методами рентгеноэлектронной спектроскопии	27
<i>Романенко Г.В., Фурсова Е.Ю., Овчаренко В.И.</i>	
Церий-марганцевые пивалаты	28
<i>Morgunov R.B.</i>	
Structural transformation of Eu high spin clusters under the action of magnetic field	29
<i>Кадилов М.К., Третьяков Е.В., Будникова Ю.Г., Холин К.В., Валитов М.И., Грязнова Т.В., Овчаренко В.И., Сняжшин О.Г.</i>	
Электрохимия-ЭПР стабильных нитроксильных радикалов	30
<i>Куропатов В.А., Клементьева С.В.</i>	
Новые мостиковые лиганды на основе структуры о-хинон-тиа(аза)фульвален-о-хинон как строительные блоки для создания линейных высокоспиновых систем	31
<i>Morozov V.A., Lukzen N.N., Ovcharenko V.I.</i>	
Theory of spin crossover phenomena in chains of exchange clusters	32
<i>Пискунов А.В., Ладо А.В., Мецержикова И.Н., Черкасов В.К., Абакумов Г.А.</i>	
Синтез и устойчивость комплексов непереходных металлов парамагнитными лигандами	33
<i>Куц Н.Д., Ягубский Э.Б.</i>	
Магнитные молекулярные (сверх)проводники на основе катион-радикальных солей π -доноров с полимерными дицианамидометаллатными анионами	34
<i>Бердинский В.Л., Моргунов Р.Б.</i>	
Нелинейные явления при возбуждении ферромагнитного резонанса в хиральных магнетиках	35
<i>Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кирилова Е.А., Свиридов А.П., Кобзев Г.И., Моргунов Р.Б., Бердинский В.Л.</i>	
Полиядерные металлопроизводные тетракарбонильных систем как потенциальные молекулярные магнетики	36
<i>Овчинников И.В., Иванова Т.А., Туранов А.Н., Гарилов Р.Р.</i>	
Молекулярный магнетизм мезогенных и немезогенных спин-кроссовер соединений $\text{Fe}(4\text{-R-SalEen})_2\text{Y}$	37
<i>Zueva E. M., Borshch S. A.</i>	
On estimation of the isotropic exchange parameters in polynuclear complexes using the broken-symmetry approach	38
<i>Higashikawa H., Maryunina K.Yu., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Inoue K., Ovcharenko V.I.</i>	
Synthesis, structure, and magnetic properties of a new pentanuclear complex with nitronyl nitroxide $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{Ni}_3(\text{L})_6]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$	39
<i>Postnikov A.V., Pillet S., Lecomte C.</i>	
Cooperativity of the spin transition in $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ from first-principles calculations	40
<i>Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Овчаренко В.И.</i>	
Каскадные реакции в синтезе нитроксидов	41

<i>Костюченко В.В.</i> Негейзенберговские обменные взаимодействия в молекулярных магнетиках.	42
<i>Колотилов С.В.</i> Пористые и хиральные ферро- и антиферромагнитные координационные полимеры на основе полиядерных “структурных блоков”	43
<i>Конарев Д.В., Хасанов С.С., Любовская Р.Н.</i> Сосуществование высокой проводимости и антиферромагнитных взаимодействий в ионных соединениях фуллеренов.	44
<i>Morgunov R.B., Tanimoto Y., Kazakova O., Dmitriev A.I.</i> Ferromagnetic resonance and magnetoresistance in advanced materials, combining magnetism and electrical conductivity	45
<i>Лидер Е.В., Пересыпкина Е.В., Икорский В.П., Sanchiz J., Смоленцев А.И., Лавренова Л.Г.</i> Синтез, структура и магнитные свойства комплексов меди(II) с бис(пиразол-1-ил)- и бис(бензотриазол-1-ил)метанами	46
<i>Мушенок Ф.Б., Моргунов Р.Б., Алдошин С.М., Юрьева Е.А., Шилов Г.В.</i> Влияние света на электронный парамагнитный резонанс в монокристаллах на основе трис(оксалато)хромата (III) спиропирана	47
<i>Садыков С.А., Осипов А.А., Аифилозов В.П.</i> Спин-селективные реакции при образовании калыцита	48
<i>Хмара Е.Ф., Чижов Д.Л., Филякова В.И., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н., Сидоров А.А., Кискин М.А., Александров Г.Г., Еременко И.Л.</i> Полиядерные комплексы некоторых металлов с 2,6-бис(5-трифторметилпиразол-3-ил)пиридином.	49
<i>Бурлов А.С., Николаевский С.А., Коцценко Ю.В., Богомяков А.С., Васенко В.Г., Васильченко И.С., Гарновский Д.А., Ураев А.И., Диваева Л.Н., Сенникова Е.В., Гарновский А.Д.</i> Магнитно-структурные корреляции в ряду новых биядерных комплексов меди (II) с тридентатными основаниями шифра	50

II Russian-Japanese Workshop «Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices»

<i>Victor Ovcharenko, Elena Fursova, Elena Gorelik</i> New type of chemical sensors	53
<i>Kazunobu Sato, Shigeaki Nakazawa, Shinsuke Nishida, Tomoaki Ise, Robabeh Rahimi, Kazuo Toyota, Daisuke Shiomi, Yasushi Morita, Masahiro Kitagawa, Mikio Nakahara, Hideyuki Hara, Patrick Carl, Peter Höfer, and Takeji Takui.</i> Implementation of molecular-spin quantum computers by pulsed electron multiple resonance technique	54
<i>Kazunobu Sato, Shigeaki Nakazawa, Shinsuke Nishida, Tomoaki Ise, Nobuaki Mori, Robabeh Rahimi, Yumi Yakiyama, Kazuo Toyota, Daisuke Shiomi, Yasushi Morita, Masahiro Kitagawa, Mikio Nakahara, Hideyuki Hara, Patrick Carl, Peter Höfer, and Takeji Takui.</i> The first few steps to implementation of scalable molecular-spin based quantum computers/quantum information processing: molecular designs and pulsed electron magnetic resonance spin technology.	55

<i>Shinsuke Nishida, Tomoaki Ise, Tomohiro Yoshino, Shigeaki Nakazawa, Nobuyuki Mori, Kazunobu Sato, Kazuo Toyota, Daisuke Shiomi, Yasushi Morita, Masahiro Kitagawa, Takeji Takui</i>	
Designs and synthetic strategies for novel biradical systems: redox-based spin diversity in a 6-oxophenalenox YL-based biradical and g-engineering for molecular-spin quantum computing	56
<i>Jun-ichi Yamada</i>	
Physiscal and structural properties of BDA-TTP conductors.	57
<i>Toyonari Sugimoto</i>	
Large magnetoresistance effects on bent donor molecule-based antiferromagnetic metals.	58
<i>Shvachko Yu. N., Starichenko D.V., Baytimirov D.M. and Korolev A.V.</i>	
Spin states in HARD α -keratins: EPR and SQUID studies.	59
<i>Язубский Э.Б., Куц Л.А., Моргунов Р.Б.</i>	
Функционализация оксокарбоксилатных кластеров семейства Mn_{12} , синтез фотохромных молекулярных наномагнитов	60
<i>Igor L. Fedushkin, Olga V. Maslova, Eugeny V. Baranov</i>	
First example of redox-isomerism phenomenon in the rare earth metal complex in solution	61
<i>Tretyakov E.V., Tolstikov S.E., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Ovcharenko V.I.</i>	
Cu(II) complexes with pyrazolyl-substituted nitronyl and imino nitroxides	62
<i>Fedin M., Ovcharenko V., Reijerse E., Lubitz W., Bagryanskaya E.</i>	
Light-Induced excited spin state trapping in spin triads of breathing crystals $Cu(hfac)_2L^R$	63
<i>Tomohiro Yoshino, Shinsuke Nishida, Nakazawa Shigeaki, Kazunobu Sato, Robabeh Rahimi, Kazuo Toyota, Daisuke Shiomi, Yasushi Morita, Masahiro Kitagawa, and Takeji Takui.</i>	
Electronic structure of diphenyl nitroxide derivative as a molecular-spin bus model for three-qubit based quantum operations using pulsed ESR/ENDOR techniques	64
<i>Kuznetsova O.V., Fursova E.Yu., Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S.</i>	
New single molecule magnet based on polynuclear mixed ligand Ni^{II} complexes with pivalate and hexafluoroacetylacetonate	65
<i>Милюков В.А., Безкишко И.А., Катаев А.В., Синяшин О.Г., Хей-Хоккинс Е.</i>	
Комплексы переходных металлов, содержащих 1,2-дифосфациклопентадиенильный лиганд: синтез и магнитные свойства	66
<i>Burdakov A.B.</i>	
Crystal engineering of copper-nitroxide bis-chelates	67
<i>Azusa Yamanaka, Yasushi Morita, Shinsuke Nishida, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Kazuhiro Nakasuji.</i>	
Spin-center transfer of 1,6-dithiapyrene-incorporated 6-oxophenalenoxyl: electronic-spin structure of neutral and zwitterionic radical states determined by ENDOR/TRIPLE spectroscopies	68
<i>Katsuya Inoue, Yusuke Yoshida and Mohamedally Kurmoo</i>	
Reversible shingle crystal phase transition and magnetic properties for 2-D chiral ferrimagnet.	69

**Стендовые доклады
Poster presentations**

<i>Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Сухов Б.Г., Вакульская Т.И., Бого- мыков А.С., Овчаренко В.И., Трофимов Б.А.</i>	
Новый тип биополимерных наномангнетиков	73
<i>Baskakov A.A., Morgunov R.</i>	
Single molecular magnetic memory cells	74
<i>Березин М.В., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н.</i>	
Новые лиганды на основе дитриазинилов и их комплексы	75
<i>Bogdanova O.A., Zhilyaeva E.I., Shilov G.V., Lyubovskii R.B., Pesotskii S.I., Lyubovskaya R.N.</i>	
New organic metals based on BETS ⁺ radical cations, BETS ₄ MBr ₄ -PhX, M = Hg, Cd; X = Br, Cl	76
<i>Flakina A.M., Bogdanova O.A., Zhilyaeva E.I., Lyubovskaya R.N.</i>	
New BEDT-TTF BASED radical cation salts with the halogenomercurate anions [HgBr _{4-z} I _z] ²⁻ (z = 0; 1.3; 2)	77
<i>Bogomyakov A.S., Fursova E.Yu., Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Krashi- lina A.V., Cherkasov V.K.</i>	
Valence tautomerism in cobalt complexes with different paramagnetic ligands .	78
<i>Бучаченко А.Л.</i>	
Влияние магнитных полей (постоянных и переменных) на механику диамагнитных кристаллов как спин-зависимое явление	79
<i>Burdukov A.B., Vershinin M.A., Boguslavskii E.G., Reznikov V.A., Pervukhina N.V., El'tsov I.V., Voloshin Y.Z.</i>	
Organic radicals assembled on and IRON(II) tris-dioximate clathrochelate	80
<i>Вербицкий Е.В., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н.</i>	
Синтез лигандов для молекулярных магнетиков на основе 2-нитро-мезо- тетрафенилпорфирина	81
<i>Чупахин О.Н., Овчаренко В.И., Вараксин М.В., Утенова И.А., Третья- ков Е.В., Романенко Г.В., Русинов В.Л.</i>	
S _N ¹ реакции в синтезе стабильных нитронилнитроксильных радикалов ..	82
<i>Vostrikova K.E.</i>	
Supramolecular approach to high-spin molecule synthesis	83
<i>Горяева М.В., Кудякова Ю.С., Бургарт Я.В., Салоутин В.И.</i>	
Синтез новых металлокомплексов на основе этил-3-оксо-3-полифторал- кил-2-этоксиметилиденпропионатов и о-фенилендиамин.	84
<i>Kogan V.A., Lukov V.V., Popov L.D., Tupolova Yu.P., Malaxov E.N.</i>	
Magneto-structural correlation in copper (II) polynuclear complexes with asymmetrical exchange fragment including π-accepting bridges.	85
<i>Коган В.А., Попов Л.Д., Левченков С.И., Шербаков И.Н., Морозов А.Н.</i>	
Магнитное обменное взаимодействие в биядерных комплексах меди(II) с гидразонами 1'-гидразинофталазина	86
<i>Ковалев И.С., Русинов В.Л., Чупахин О.Н.</i>	
Новый метод синтеза 2,2':6',2'':6''-тетрапиридина	87
<i>Колесников А.В., Леванова Е.П., Вакульская Т.И., Грабельных В.А., Шевченко С.Г., Руссавская Н.В., Корчевин Н.А.</i>	
Теллурцентрированные бирадикалы	88

<i>Крючкова Н.А., Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Фурсова Е.Ю., Третьяков Е.В.</i>	
Рентгеноэлектронное и рентгеноспектральное исследование электронного строения комплексов Cu(II) с имидазолиновыми нитроксильными радикалами	89
<i>Кудякова Ю.С., Горяева М.В., Бургарт Я.В., Салютин В.И.</i>	
Создание металлхетатов, содержащих асимметрические центры.	90
<i>Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В., Далецкий В.А., Василевский С.Ф.</i>	
Новые термохромные комплексы железа(II), обладающие спиновым переходом $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$	91
<i>Ладо А.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Абакумов Г.А.</i>	
Новые <i>o</i> -семихиноновые комплексы индия.	92
<i>Lukzen N.N., Morozov V.A., Ovcharenko V.I.</i>	
Theory of Spin-Peierls Transitions in Chains of Paramagnetic Clusters	93
<i>Мещерякова И.Н., Пискунов А.В., Абакумов Г.А.</i>	
<i>o</i> -Иминобензосемихиноновые комплексы олова(IV)	94
<i>Моргунов Р.Б., Курганова Е.В., Руднева Т.Н., Сашина Н.А., Алдошин С.М.</i>	
Обменное взаимодействие в димерных нитрозильных комплексах железа	95
<i>Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З.</i>	
Молекулярные магнетики	96
<i>Train C., Gheorghe R., Krstic V., Chamoreau L.-M., Ovanesyan N.S., Rikken G., Gruselle M., Verdaguer M.</i>	
Enantiopure Chiral Ferromagnets for the Observation of Strong Magneto-chiral Dichroism	97
<i>Овчинников И.В., Иванова Т.А., Волоцкой В.О., Иванова Г.И.</i>	
Влияние фотоактивного сольвата на магнитные и электронные свойства [Fe(qsal) ₂]Cl по данным ЭПР	98
<i>Перова Е.В., Яковлева М.А., Нефедов С.Е.</i>	
Депротонирование координированного 3,5-диметилпиразола — путь к формированию гетерометаллических пиразолат-мостиковых комплексов ..	99
<i>Петров С.Б.</i>	
Особенности симметричного анализа молекулярных магнетиков	100
<i>Petrova M. M., Zueva E. M., McGrady J. E., Kuznetsov An. M.</i>	
Strong antiferromagnetic coupling within the triangular Cu ₃ (μ ₃ -O) and trigonal prismatic Cu ₆ (μ ₃ -O) ₂ cores and its dependence on the position of the central μ ₃ -O ligand.	101
<i>Поддельский А.И., Черкасов В.К., Абакумов Г.А.</i>	
Высокопиновые бис- <i>o</i> -семихиноновые комплексы кобальта(II) с нейтральными донорами лигандами	102
<i>Прохорова Т.Г., Симонов С.В., Хасанов С.С., Зорина Л.В., Моргунов Р.Б., Курганова Е.В., Бураков Л.И., Шибанова Р.П., Язубский Э.Б.</i>	
Магнитные молекулярные металлы на основе катион-радикальных солей BEDO-TTF с [M(CN) ₆] ³⁻ анионами, где M = Fe, Cr, (Fe _{0.5} Co _{0.5}).	103
<i>Вишневская Г.П., Овчинников И.В., Фролова Е.Н., Первова И.Г., Резинских З.Г.</i>	
Спин-переходные свойства комплексов Fe(III) с гетарилформазаном в ионообменном полимере	104

<i>Romanenko G.V., Fokin S.V., Tolstikov S.E., Sagdeev R.Z.</i> Nonrigid heterospin systems containing biradicals	105
<i>Zueva E.M., Ryabikh E.R., Kuznetsov A.M.</i> The local spin transitions in polymeric chain copper(II) complexes with nitronyl nitroxide radicals: situations when the isotropic exchange model cannot be applied ..	106
<i>Филякова Т.И., Салоутина Л.В., Слепухин П.А., Салоутин В.И., Чупахин О.Н.</i> Комплексы гептафторацетилацетона и 2-амино-4-иминогептафтор-2-пентена меди (II) с трифенилфосфиноксидом и пиридином	107
<i>Скатова А.А., Лукоянов А.Н., Хвойнова Н.М., Федюшкин И.Л., Фукин Г.К.</i> Новые высокоспиновые комплексы железа на основе аценафтен-1,2-дииминовых лигандов	108
<i>Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О., Поддельский А.И., Берберова Н.Т.</i> Редокс-превращения полирадикальных комплексов переходных металлов	109
<i>Спиридонова Ю.С., Карасик А.А., Синяшин О.Г.</i> Координационная химия новых функционализированных полидентантных дифосфинов	110
<i>Spitsina N.G., Makarova T.L., Yagubskii E.B.</i> Magnetic properties of the fullerene-containing SMM of Mn ₁₂ cluster family ..	111
<i>Толстиков С.Е., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Овчаренко В.И.</i> Комплексы Cu(II) со спин-мечеными пиразолами	112
<i>Толицина С.Г., Ишметова Р.И., Изгнатенко Н.К., Слепухин П.А., Русинов Г.Л.</i> Синтез полиазотсодержащих лигандов и комплексов на основе 1,2,4,5-тетразина	113
<i>Фоменко С.В., Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Крючкова Н.А.</i> Рентгеноспектральное исследование энергетического спектра валентных электронов в неупорядоченных магнитных полупроводниках CuCr _{1-x} Me _x S ₂ (Me—V, Fe)	114
<i>Фомина И.Г., Богомяков А.С., Доброхотова Ж.В., Александров Г.Г., Жилов В.И., Икорский В.И., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.</i> Магнитные свойства и твердофазный термолит гетеро- и гомометаллических пивалатов с кубановым {M ^{II} O ₄ } (M = Co, Ni) остовом	115
<i>Фомина И.Г., Богомяков А.С., Александров Г.Г., Доброхотова Ж.В., Овчаренко В.И., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.</i> Молекулярный магнитный переключатель phen ₂ Er ₂ (μ-O, η ² -OOCMe ₃) ₂ (η ² -O, O'-OOCMe ₃) ₂ (η ² -OOCMe ₃) ₂	116
<i>Фурсова Е.Ю., Кузнецова О.В., Овчаренко В.И., Романенко Г.В., Богомяков А.С.</i> Гексафторацетилацетонатно-пивалатные комплексы Ni(II) — новые «магниты на основе одной молекулы»	117
<i>Shvachko Yu.N., Starichenko D.V., Korolyov A.V., Kushch N.D.</i> Spin systems BEDT-TTF ^{1/2} and Dy ³⁺ in novel organic semiconductor (BEDT-TTF) ₂ Dy(NO ₃) ₄ ; EPR and SQUID studies	118
<i>Shvachko Yu.N., Kurmaev E.Z., Pederson M.R., Baruah T., Wilks R. and Moewes A.</i> Electronic structure of β-carotene: theory and experiment	119

<i>Shvachko Yu.N., Uimin M. A., Mysik A. A., Schegoleva N.N., Gaviko V.S., Yermakov A. Ye.</i>	
Magnetic properties of TiO ₂ nanoparticles doped with Co(II) and Fe(II): epr magnetization data	120
<i>Shvachko Yu.N., Baytemirov D.R., Starichenko D.V., Kurmaev E.Z., Demidov S.M., Wilks R. and Moewes A.</i>	
Electronic structure of hard α -keratins: physical basis and perspectives in diagnostics	121
<i>Шишилов Н.М., Лебедев Ю.А., Гилева Н.Г.</i>	
О триплетном состоянии хиноидных структур типа углеводорода Чичибабина в полидифениленсульфоталиде. Постановка задачи	122
<i>Щегольников Е.В., Худина О.Г., Бургарт Я.В., Салоутин В.И., Чупахин О.Н., Бухвалов Д.В., Стариченко Д.В., Королев А.В., Швачко Ю.Н., Устинов В.В.</i>	
Физико-химические свойства никелевых хелатов фторалкилсодержащих (гидразон)иминов 1,2,3-трионов.	123

Устные доклады
Oral presentations

HOMO AND HETERO METALLIC 1D POLYMERIC MAGNETIC CHAINS AND MULTIFUNCTIONAL MATERIALS

Lahcène Ouahab

Laboratoire Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS-UR1, Université de Rennes 1,
Equipe OM2, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (France)

Recently, the chemistry of coordination polymeric complexes manifests a rapid progress. In particular, 1D ordered coordination polymers with paramagnetic metal centres have attracted growing attention in relation to their remarkable physical properties. 1D coordination polymers may present peculiar magnetic properties like the so called Single-Chain Magnets (SCM).

From the other hand, one of the current challenges in the field of material science is dealing with multifunctional materials in relation with the wide flexibility of the molecular building blocks for their degree of freedom in charge, spin, color, redox properties.... In particular, designing new functional molecules or molecule-based materials, which possess synergy or interplay between two or more properties such as electrical conductivity with magnetism, is attracting great interests from chemists and physicists for potential applications in devices as well as from the point of view of fundamental science.

We will present in this communication different kind of complexes and their structural and magnetic properties [1] focusing on one-dimensional homo and heterometallic chains which behave as magnets or SCM at very low temperature [2]. We will present also mono-, bis- and tri-nuclear complexes with redox active ligands derived from TTF [3–4], an example is shown in Figure 1.

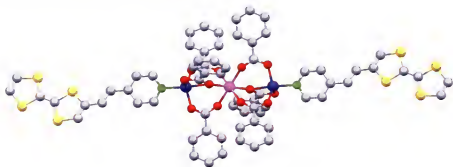


Fig 1. Molecular structure of $\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PhCOO})_6(\text{TTF}-\text{CH}=\text{CH}-\text{py})_2$ from [3]

References

- [1] Gavrilenco et al. J. Am. Chem. Soc. (2005), **127**, 12246.
- [2] Gavrilenco et al. Chem. Eur. J., (2008), 2034.
- [3] Gavrilenco et al. J. Chem Soc. Chem Commun., (2007), 280.
- [4] Benbellat et al. Inorg. Chem., (2006), **45**, 10440.

SPECTROSCOPIC STUDIES of $M(\text{hfac})_2$ HETEROSPIN POLYMERS ($M = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$)

Kurmaev E.Z.¹, Postnikov A.V.^{2,1}

¹ Institute of Metal Physics, RAS Urals Branch, S. Kowalewskoj 18, Ekaterinburg 620219, Russia

² LPMD, Paul Verlaine University, 1 Bd Arago, F-57078 Metz, France

A family of $M(\text{hfac})_2$ crystals, composed from the polymerization of heterospin magnetic units, synthesized at V.I. Ovcharenko's group in Novosibirsk, became subject of numerous studies and applications [1]. An analysis of electronic structure and magnetic interactions in the Cu-based polymer has been reported by one of us earlier [2]. In the present contribution, we consider the electronic structure of this compound in comparison with its homologues, containing transition metal (TM) ions of Mn, Co, or Ni at the place of copper. Our combined study uses X-ray emission and absorption spectroscopy in combination with first-principles electronic structure calculations. The stoichiometry does not change on substitution; structural variations are small [3], but they are taken into account in the calculation.

X-ray emission spectra probe occupied C, N, O, F $2p$ states (K_α -spectra) and $3d$ -states of transition metals ($L_{2,3}$ spectra). K -absorption spectra of light elements have also been measured, and valence band X-ray photoelectron spectra are available for some compounds as well. The spectra contain non-trivial structures which can be analyzed with the help of density functional calculations. These latter were done in the generalized gradient approximation, using the SIESTA method and calculation code [4]. The experimentally determined crystal structure (264 atoms per unit cell) was used in each case. Because of a very weak coupling between distant TM atoms, we adopted the antiferromagnetic arrangement of their spins, in order to avoid the effects of a spurious magnetic saturation. Moreover we considered only antiparallel settings of TM spin with its two flanking spins of nitronil nitroxide radicals, as this setting was found in [2] to be energetically preferential in the Cu-based polymer.

The experimental K (spectra of C, O, F are very similar in all compounds. On the contrary, the spectra of nitrogen, whose crystallographic positions are either immediately, or via first neighbours, flanking the magnetic TM ions, exhibit noticeable variation with the TM type, as the TM $3d$ — $N2p$ hybridization gradually changes. The $L_{2,3}$ spectra do not allow to resolve the detailed structure of TM $3d$ states, obtained in the first-principles calculation. However, the relative intensity of two (almost structureless) peaks, L_2 and L_3 , is varying along the TM row in a systematic way. The relative intensity L_2/L_3 in Cu-based polymer is almost the same as in the metallic Cu, but gradually (through Ni and Co, towards the Mn-based system) the L_2 and L_3 intensities become almost equal, resulting in a spectrum very different from that of Mn metal.

References

- [1] V.I. Ovcharenko, K.Y. Maryunina, S.V. Fokin et al., *Russ. Chem. Bull.* (2004), **53**, 2406; S. Fokin, V. Ovcharenko, G. Romanenko et al., *Inorg. Chem.* (2004), **43**, 969.
- [2] A.V. Postnikov and A. V. Galakhov and S. Blügel, *Phase Transitions* (2005), **78**, 689; <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0506281>
- [3] S.V. Fokin, G.V. Romanenko, V.I. Ovcharenko, private communications.
- [4] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale et al., *J. Phys.: Cond. Matter* (2002), **14**, 2745; <http://www.uam.es/siesta>

ЭЛЕКТРОННАЯ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II) И СПИНОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НИХ ПО ДАННЫМ РСА, МАГНЕТОХИМИИ, ЭПР И КАЛОРИМЕТРИИ

Волошин Я.З.¹, Новиков В.В.¹, Лебедев А.Ю.¹, Пауков И.Е.², Ковалевская Ю.А.²

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия, 119991, ул. Вавилова 28, voloshin@ineos.ac.ru

² Институт неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия, 630090, проспект Академика Лаврентьева, 3, paukov@che.nsk.su

Темплатная конденсация трех молекул дихлорглиоксима с трифторидом бора, алкил- и арилбороновыми кислотами на матрице-ионе Co^{2+} привела к гексахлорсодержащим макробициклическим комплексам с инкапсулированным ионом кобальта (II). Восстановление последних металлическим серебром в присутствии галогенидов органических катионов позволило получить устойчивые клатрохелаты кобальта (I). Нуклеофильное замещение реакционноспособных атомов хлора клатрохелатов-предшественников приводит к гексафункционализированным комплексам кобальта (II) и кобальта (III) в зависимости от природы нуклеофильного агента. Большинство полученных соединений охарактеризованы методом РСА (рис. 1).

Электронное состояние инкапсулированного иона кобальта было охарактеризовано методами магнетохимии и ЭПР. Установлено, что в комплексах кобальта (I) инкапсулированный ион является высокоспиновым ($S = 1$), в то время как в клатрохелатах кобальта (II) обнаружены спиновые переходы $1/2 \leftrightarrow 3/2$, изученные калориметрически. Полученные комплексы кобальта (III) являются диамагнитными.

В спектрах ЯМР алкилборатных комплексов кобальта (II) из-за наличия быстро релаксирующего иона металла с неспаренным электроном наблюдается значительный парамагнитный сдвиг. В клатрохелатах кобальта (II) с апикальными алкильными заместителями, парамагнитный сдвиг обнаружен более чем через 16 ординарных связей, что свидетельствует о его псевдоконтактной природе (диполь-дипольном взаимодействии). Изменение времен спин-решеточной релаксации протонов, вызванное близостью инкапсулированного парамагнитного иона кобальта (II), также находится в прямой зависимости от расстояния до парамагнитного центра.

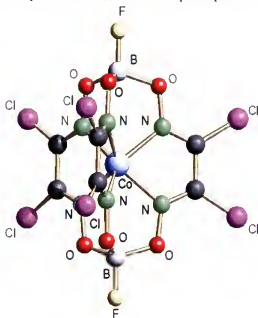


Рис. 1. Молекулярная структура макробициклического комплекса $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BF}_2)$

НИТРОКСИЛЬНЫЕ КОНТРАСТНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ МРТ-ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПАТОЛОГИИ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МЕДИЦИНЕ

Летягин А.Ю., Овчаренко В.И., Фурсова Е.Ю., Савелов А.А., Толстикова Т.Г.

Институт «Международный томографический центр» СО РАН
г. Новосибирск, Россия, ул. Институтская, 3-А, 630090, let@tomo.nsc.ru
Новосибирский институт органической химии СО РАН
г. Новосибирск, Россия, просп. акад. М.А. Лаврентьева, 9, 630090, benzol@nioch.nsc.ru

Проблема обнаружения зон повышенной проницаемости гемато-тканевого (в том числе — гемато-энцефалического) барьера при выполнении магнитно-резонансной томографии (МРТ) является важным моментом в доказательной визуализации патологических очагов (демиелинизации, травматических и онкологических). Для усиления контраста очагов на МР-томограммах применяются МР-контрастные агенты, обладающие свойствами проникать через повреждения гемато-тканевого барьера (через стенки микрососудов) и накапливаться в области поражения, усиливая МР-сигнал за счет своих парамагнитных свойств.

Синтезирована группа нитроксидов 2-имидазолинового ряда (Fur-135 и Fur-176), содержащих имидазол-4-ильные заместители в боковой цепи [1, 2]. Отличительной их особенностью оказалась, что при неионной природе они имели аномально высокую растворимость и кинетическую устойчивость в водных растворах. Также они имели низкую токсичность, что дало возможность использовать данные соединения в качестве экспериментальных МРТ-контрастных средств. Выведение препаратов из организма происходило за несколько часов через печень и почки (преимущественно).

В условиях МР-томографа с полем 0,5 Т (Tomikon S50, Bruker, Germany) получались достаточно качественные 3D-изображения с величиной симметричного вокселя ~1 мм³. Использовались биомедицинские модели для оценки эффективности контрастных нитроксильных препаратов: экспериментальная черепно-мозговая травма (ТВИ) — как «аналог» демиелинизирующего процесса; опухольнесущие животные с перививаемой опухолью; воспалительные изменения во внутренних органах (проявления нозокомиальных внутрилабораторных инфекций: плеввропневмонии, фокальные гепатиты, локальные арахноэнцефалиты). Выявлена динамика проникновения экспериментальных нитроксильных МР-контрастных средств в патологические очаги и оценена их визуализационная эффективность при внутривенном и пероральном введении. Fur-135 обладает способностью накапливаться в патологических очагах отечно-экссудативного, онкологического и травматического характера. Fur-176 также проникает в патологические очаги, но слабее визуализируется на T1-ВИ.

Литература

- [1] Fursova E., Romanenko G., Ikorskii V., Ovcharenko V. // Polyhedron. (2003). 22. № 14—17, P. 1957—1964.
- [2] Овчаренко В.И., Фурсова Е.Ю., Толстикова Т.Г., и др. // Доклады Академии наук. — (2005). — 404(2). — С. 198—200.

Работа выполнялась в рамках Интеграционной программы СО РАН №54 и проекта СО РАН 5.1.2.2, при поддержке гранта Президента РФ для ведущих научных школ Российской Федерации НШ-3604.2008.3, и при финансовой поддержке гранта РФФИ №05-03-32095, №06-03-08004 — ОФИ, и гранта СО РАН № 146.

ГОМО-, ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ИМЕЮЩИЕ СТРОЕНИЕ «КИТАЙСКОГО» ФОНАРИКА

Нефедов С.Е.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия,
Ленинский пр-кт, 31, 119991, e-mail: snef@igic.ras.ru

Обсуждаются особенности получения и корреляции строения, химического, магнитного поведения биядерных гомо- и гетерометаллических комплексов переходных металлов, имеющих геометрию «китайского» фонарика $MM'(OOCR)_4$ ($M=M'=Zn, Cu, Ni, Co$ [1]; $M=Pd, M'=Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ca, Sr, Ba, Nd, Sm, Eu, Tm, Yb$ [2]; $R=Me, Bu^t, Ph$) в зависимости от природы переходного металла и заместителя R в карбоксилат-анионе.

Показано, что образование пиразолат-мостиковых би- и полиядерных кластеров переходных металлов, возникающих в результате депротонирования координированного в аксиальных позициях димера-фонарика 3,5-диметилпиразола, определяется природой переходного металла и основностью карбоксилат-аниона. Рассматриваются пути формирования гетерометаллических пиразолатных кластеров переходных металлов.

Для гетерометаллических димеров-фонариков, строение которых задается, независимо от природы присоединяемого дополнительного металла, плоско-квадратным окружением атома палладия (II) установлены пределы химической устойчивости биядерного гетерометаллического остова в реакциях с O- и моно-, полидентатными N-содержащими основаниями. На основании данных РСА, прежде всего, особенностей внутри-, межмолекулярного водородного связывания, характерного для данного класса соединений, предполагаются возможные механизмы обмена мостиковых лигандов в биядерных комплексах, имеющих строение «китайского» фонарика, которые подтверждены данными магнето- и термодинамики.

Показана возможность направленного конструирования сложных гетерометаллических полиядерных молекул при использовании в качестве «строительных блоков» молекулярных гетерометаллических биядерных комплексов, содержащих в аксиальной позиции дополнительного металла лабильный лиганд.

Литература

[1] Nefedov S.E. Russian Journal of Inorganic Chemistry, (2006), **51**, Suppl. 1, p. S49.

[2] Козицина Н.Ю., Нефедов С.Е., Доброхотова Ж.В., Икорский В.Н., Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., Российские нанотехнологии, (2008), **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН (пр. № 1 и № 8) и РФФИ (06-03-32578, 06-03-08173, 06-03-33005, 08-03-01150, 08-03-01063, 08-03-90455).

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Cu^{II} и Mn^{II} с 2-ОКСИ-1,4-БЕНЗОХИНОНОМ

Фурсова Е.Ю.^а, Овчаренко В.И.^а, Горелик Е.В.^а, Романенко Г.В.^а,
Богомяков А.С.^а, Черкасов В.К.^б, Абакумов Г.А.^б

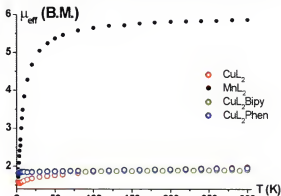
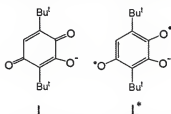
^а Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Россия,
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3а; e-mail: fursova@tomo.nsc.ru

^б Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Россия,
603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49; e-mail: cherkasov@iomc.ras.ru

Выполняющие разнообразные функции в живой природе производные 2-гидрокси-1,4-бензохинона, связанные в первую очередь с регуляцией *red-ox* процессов, нашли широкое применение в качестве биологически активных препаратов. Наше внимание пространственно затрудненный 2-окси-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинон (HL) привлек тем, что при взаимодействии с ионами переходных металлов для него можно было допустить принципиальную возможность O,O',O''-тридентатной мостиковой координации, провоцирующей самосборку структур высокой размерности. Если бы при этом удалось бы еще и стабилизировать возбужденное триплетное состояние мостикового лиганда (L^{*}), например, за счет взаимодействия с неспаренными электронами иона металла, то можно было ожидать возможности реализации кооперативного магнитного упорядочения в подобном гетероспиновом полимере.

Проведенное исследование показало, что взаимодействие Cu^{II} и Mn^{II} с L приводит к образованию в твердой фазе каркасного и слоистого полимера ML₂ соответственно [1]. Молекулярная и кристаллическая структура соединений определена с помощью рентгеноструктурного исследования монокристаллов.

По данным квантово-химических расчетов для изолированного лиганда в некоординированной форме, геометрическое строение которого было взято эквивалентным таковому в молекуле CuL₂Bipy, разность энергий *E*(T) – *E*(S) составила 29.5 ккал/моль. Столь значи-



Температурные зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для исследованных соединений.

тельная разница в величинах энергии разной мультиплетности требует спин-спаренного состояния для всей области температур 2—300 К, что подтвердили и результаты изучения магнитной восприимчивости ML₂ в интервале 2—300 К.

Литература

[1] Е.Ю. Фурсова, В.И. Овчаренко, Е.В. Горелик, Г.В. Романенко, А.С. Богомяков, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов. Изв. АН, Сер. хим., (2008) (в печати).

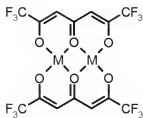
Работа выполнена при финансовой поддержке грантами РФФИ (08-03-00038, 08-03-00025, 06-03-32742), CRDF (RUE1-2839-NO-06), НШ-1213.2008.3, ГК № 11 от 08.08.2008 г. с ГУ НИИ БМХ РАН, РАН и СО РАН.

НОВЫЕ БИЯДЕРНЫЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ МАТРИЦЫ В ДИЗАЙНЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКОВ

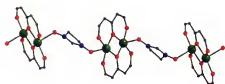
*Фокин С.В., Овчаренко В.И., Романенко Г.В., Богомяков А.С.,
Болтачева Н.С., Ячевский Д.С., Чижов Д.Л., Филякова В.И., Чарушин В.Н.*

Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Институтская, 3а,
Новосибирск 630090, Россия, E-mail: fokin@tomo.nsc.ru
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22/20,
Екатеринбург 620219, Россия

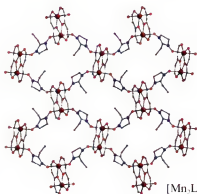
Разработаны методы синтеза, исследованы структура и магнитные свойства новой группы молекулярных магнетиков на основе биядерных фторсодержащих матриц $[\text{Cu}_2\text{L}_2]$ и $[\text{Mn}_2\text{L}_2]$ и нитроксильных радикалов. Показано, что матрицы $[\text{Cu}_2\text{L}_2]$ и $[\text{Mn}_2\text{L}_2]$ представляют собой эффективные синтоны для инициирования самосборки разнообразных n -мерных гетероспиновых систем. Особый интерес к магнитным свойствам данной группы соединений обусловлен тем, что внутри биядерных матриц присутствуют каналы сильного обменного взаимодействия между неспаренными электронами ионов металлов.



M_2L_2 , $\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}$

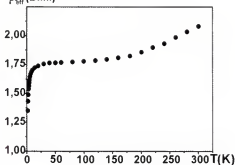


$[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{NIT-Me}]_n$

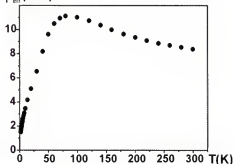


$[\text{Mn}_2\text{L}_2(\text{NIT-Et})_2]_n$

μ_{eff} (B.M.)



μ_{eff} (B.M.)



Работа поддержана грантами РФФИ (06-03-32157, 08-03-00025), Президента РФ (НШ-1213.2008.3), УрО РАН и СО РАН.

EXCHANGE INTERACTION IN STRONGLY-COUPLED SPIN TRIADS AS STUDIED BY EPR

*Bagryanskaya E.**, *Veber S.**, *Fedin M.**, *Ovcharenko V.**, *Gromov I.***, *Golgarb D.***

*International Tomography Center, Novosibirsk, Russia, 630090, Institutskaya, elena@tomo.nsc.ru

**Physical Chemistry Laboratory, ETH-Zurich, 8093 Zurich, Switzerland

***The Weizmann Institute of Science, Rehovot Israel, 76100

The key role of exchange interactions in molecular magnetic compounds is well-established and is being actively investigated using EPR spectroscopy. The complexes of Cu^{2+} hexafluoroacetylacetonate ($\text{Cu}(\text{hfac})_2$) with two pyrazol-substituted nitronyl nitroxides (L^R , $R = \text{alkyl}$) undergo low-temperature structural rearrangements followed by significant changes in exchange interaction and effective magnetic moment [1–5]. During rearrangements the exchange interaction in nitroxide-copper(II)-nitroxide clusters significantly changes due to the shortening or lengthening of the inter-spin distances. The complete reversibility of structural and magnetic properties in these crystals makes them highly perspective as the bases for various molecular spin and magnetomechanical devices.

The EPR spectroscopy of these compounds was found to be very specific and rich, providing for direct information on exchange interactions. In recent series of works [1–4] we have studied general characteristics and developed the approaches for measurements of temperature dependent exchange interaction $J(T)$ in spin triads. The shape and position of the signal of spin triad are sensitive to the ratio $J(T)/kT$, therefore the analysis of spectra at different temperatures yields the $J(T)$ function. Different approaches employing powder or single crystal measurements can be used. Using high-field (W-band, 95 GHz) EPR we have shown that in some cases the J value changes by one order of magnitude with the temperature. In most of the cases the abrupt function $J(T)$ is the driving force of the transition into a lower $S = 1/2$ state and magnetic anomalies. The EPR study of head-to-tail copper-nitroxide clusters allows to obtain magnetic resonance parameters of system as well as value of exchange and dipole-dipole interaction [5].

References

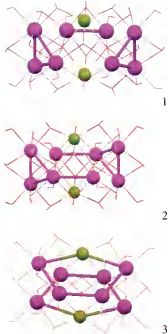
- [1] M. Fedin, S. Veber, I. Gromov, V. Ovcharenko, R. Sagdeev, A. Schweiger, E. Bagryanskaya, *J. Phys. Chem. A* (2006), **110**, 2315–2317.
- [2] M. Fedin, S. Veber, I. Gromov, V. Ovcharenko, R. Sagdeev, E. Bagryanskaya, *J. Phys. Chem. A* (2007), **111**, 4449–4455.
- [3] M. Fedin, S. Veber, I. Gromov, K. Maryunina, S. Fokin, G. Romanenko, R. Sagdeev, V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya, *Inorg. Chem.* (2007), **46**, 11405–11415.
- [4] S. Veber, M. Fedin, A. Potapov, K. Maryunina, G. Romanenko, R. Sagdeev, V. Ovcharenko, D. Goldfarb, E. Bagryanskaya, *J. Am. Chem. Soc.* (2008), **130** (8), 2444.
- [5] S. Veber, M. Fedin, K. Maryunina, G. Romanenko, R. Sagdeev, E. Bagryanskaya, V. Ovcharenko, *Inorg. Chim. Acta.* (2008), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2008.03.126>.

АРХИТЕКТУРА СВЯЗЕЙ МЕТАЛЛ—МЕТАЛЛ И СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ В ОКТАЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ Mo(III)

Шестаков А.Ф., Савиных Т.А.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московской обл., Россия
E-mail — a.s@icp.ac.ru

Каталитическая система фиксации азота в протонных средах на основе октаядерного комплекса молибдена в восстановленном состоянии обладает уникальными свойствами. Ее активность сопоставима с природным ферментом нитрогеназой. При этом активный центр нитрогеназы Fe—Mo-кофактор в выделенном состоянии, полиядерный комплекс природного происхождения известного строения способен лишь к координации молекулярного азота, но не к его восстановлению. Поэтому получение информации о строении и электронной структуре искусственно созданного активного центра имеет особую актуальность. Ввиду его лабильности применение экспериментальных методов исследования представляется затруднительным. В настоящее время известна лишь структура предшественника — диамагнитного смешанно-валентного комплекса $[Mg_2(MoO)_3Mo^{VI}_4Mo^{V}_4O_{22}(OMe)_6]^{2-}$, а также то, что его ядерность не меняется в процессе восстановления всех Mo центров до трехвалентного состояния. Как показывает теоретическое изучение строения и электронной структуры системы в различных спиновых состояниях в восстановленном состоянии, вышесказанный метод функционала плотности, между атомами Mo в электронной конфигурации d^3 появляются дополнительные связи металл—металл, и структура кластера меняется. В зависимости от способа протонирования мостиковых и терминальных атомов O исходного кластера реализуются различные мотивы связей между атомами Mo. Типы возможных структур при $x = 2$, $y = 0$, $z = 0$ для кластера $[MgMo^{III}_4(\mu_4-O)(\mu_3-O)_{2-x}(\mu_3-OH)(\mu_2-OH)_{7-x}(\mu_2-OH)_y(OH)_{4-z}(OH)_{12}]^{2-}$ приведены на рисунке: основная структура 1 и лежащие выше по энергии структуры 2 и 3. Именно структура 1 обладает особенностями, благоприятными для бидентантного связывания молекулярного азота. Анализ изменений энергии системы, расстояний между атомами Mo и распределения спиновой плотности при изменении спинового состояния позволил выявить следующую закономерность. Наименьшие энергетические затраты 6.9 ккал/моль требуются для перехода атома Mo на конце металлоцепочки из высокоспинового ($S = 1$) в низкоспиновое состояние ($S = 0$). Трансформация двойной связи Mo—Mo в одинарную, сопровождающаяся увеличением ее длины на ~ 0.2 Å и увеличением спина на 1, в металлоцикле или металлоцепи, составляет 8.1 ккал/моль в металлоцепи Mo_3 , 9.8 ккал/моль в тетраядерном кластере с одним металлоциклом Mo_4 и 12.7 ккал/моль в металлотреугольнике. Наибольшее изменение энергии 16.4 ккал/моль наблюдается при разрыве двойной связи в биядерном фрагменте Mo_2 . Кластеры 1, 2 и 3 в основном состоянии имеют спин 2 и характеризуются 3 двойными и 4 одинарными связями Mo—Mo, 2 двойными и 6 одинарными связями Mo—Mo и 4 двойными и 2 одинарными связями Mo—Mo соответственно. Найдено также ферромагнитное взаимодействие между двумя металлотреугольниками.



СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЖЕЛЕЗА (II) С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛА И ПИРАЗОЛА

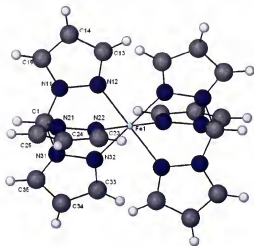
Лавренова Л.Г.^{1,2}

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Россия, 630090, просп. Акад. Лаврентьева, 3, E-mail: ludm@che.nsk.su

² Новосибирский государственный университет, 630090, ул. Пирогова, 2

Соединения, обладающие свойством бистабильности, представляют интерес и с теоретической, и с практической точки зрения. Одним из наиболее перспективных соединений этого класса являются комплексы железа (II) с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами. При выполнении определенных условий ион железа (II) в данных комплексах может изменять спиновое состояние под воздействием температуры, давления или света определенной длины волны. К настоящему времени нами синтезирован представительный ряд трех- и полиядерных соединений железа (II) с 1,2,4-триазолом (Htrz) и его 4-замещенными производными (Rtrz), в которых наблюдается спиновый переход $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ (спин-кроссовер). Состав трехядерных соединений можно представить общей формулой $[\text{Fe}_3(\text{Rtrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{A}_n$, где A-однозарядный анион; $n = 6$ или 8 , $m = 6$ или 4 соответственно. Полиядерные соединения имеют состав $\text{Fe}(\text{Rtrz})_3\text{A}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где A — анион, $n = 1, 2$; $m = 0-2$. Все комплексы имеют искаженное октаэдрическое строение, координационный узел FeN_6 . Соединения исследованы методами статической магнитной восприимчивости, РФА, РСА, электронной, ИК-, мессбауэровской и EXAFS-спектроскопии. Показано, что в комплексах наблюдается спиновый переход $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. На кривых зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ наблюдается гистерезис. Температуры прямого (T_c^\uparrow) и обратного (T_c^\downarrow) переходов, а также ширина петли гистерезиса зависят от ряда факторов, но главным образом — от состава соединений.

В настоящее время нами начата работа по синтезу и исследованию комплексов железа (II) с трис(пиразол-1-ил)метаном (tpzm). Данный лиганд интересен тем, что содержит в своем составе три атома азота, которые потенциально могут координироваться к металлу. Разработаны методики синтеза комплексов состава $[\text{Fe}(\text{tpzm})_2]\text{A}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где A = Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} ; $m = 0, 2$. Соединения исследованы методами РСА, РФА и статической магнитной восприимчивости. Определены кристаллические структуры всех полученных соединений. Координационный полиэдр — искаженный октаэдр, узел FeN_6 . Магнетохимическое исследование показало, что все соединения обладают высокотемпературным спиновым переходом. Переход менее резкий, чем в соединениях с 1,2,4-триазиолами, без гистерезиса на кривых зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$. Переход сопровождается термохромизмом (изменение цвета розовый \leftrightarrow белый). В зависимости от аниона значения T_c^\uparrow располагаются в диапазоне 340—445 K.



Катион комплекса $[\text{Fe}(\text{tpzm})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

DETECTION OF TRIPLET PARAMAGNETIC CENTERS IN POLYANILINE BY SQUID

Kulikov A.V., Dmitriev A.I., Shishlov M.N.

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 1
prosp. Akad. Semenova, 142432, Moscow Region, Russia, E-mail: kulav@icp.ac.ru

Paramagnetic susceptibility of polyaniline and other conducting polymers can often be represented as a sum of two components, temperature-independent and obeying the Curie law C/T . It is commonly accepted that these contributions are given by "metallic" regions and defects in amorphous regions [1]. In this case at low temperatures we would observe predominantly paramagnetic centers (PCs) in amorphous regions with spin $S = 1/2$. We proposed an alternative model of PCs in conducting polymers [2]. In this model susceptibility of conducting polymers is given by an integral of susceptibilities of polymer fragments in triplet state over distribution of singlet-triplet splitting [2].

To verify the "triplet" model, we have measured the dependence of magnetic moment of 23.8 mg of powder of polyaniline, doped by m-cresol, on temperature and magnetic field by SQUID magnetometer MPMS 5XL, Quantum Design. Corrections have been made for sample holder and diamagnetic core of polyaniline.

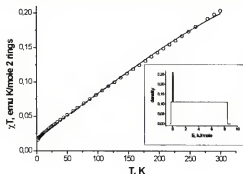


Fig. 1. Temperature dependence of the product of paramagnetic susceptibility and temperature. Circles are experimental data at 1000 Oe, solid line is simulation with the distribution density of singlet-triplet splitting E given in the insert, dashed line is simulation with the same density but without a protuberance near $E = 0$.

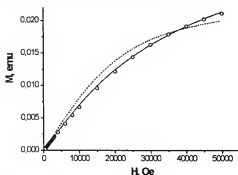


Fig. 2. Field dependence of magnetic moment at $T = 2$ K. Circles are experimental data, solid and dashed lines are simulation with the density with and without a protuberance near $E = 0$.

Simulation of the field dependence by the Brillouine function at $T = 2$ K gives $S = 0.30$, which is significantly lower than $S = 0.5$, predicted by the "metallic" model. Whereas Fig. 1 and 2 show that the "triplet" model with the distribution density given in the insert in Fig. 1 describes perfectly both the temperature and field dependencies. The simulations of the temperature dependence of susceptibility at $T < 10$ K and the field dependence are sensitive to the distribution density near $E = 0$.

References

- [1] Wang Z.H., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J., Phys. Rev. B, (1992), **45**, 4190; Kahol P.K., Ho J.C., Chen Y.Y., Wang C.R., Neeleshwar S., Tsai C.B., Wessling B., Synth. Met., (2005), **151**, 65.
- [2] Kulikov A.V., Komissarova A.S., Shishlov M.N., Fokeeva L.S., Russian Chemical Bulletin, International Edition, (2008), **562**, N 2.

МАГНИТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Кискин М.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Москва, Россия, 119991, ГСП-1, Ленинский просп. 31, E-mail: mkiskin@igic.ras.ru

Исследование координационных полимеров, содержащих парамагнитные ионы металлов, представляет актуальную задачу, поскольку такие соединения зачастую проявляют уникальные физические свойства отличные от свойств дискретных молекул с изолированными магнитными центрами. Причиной такого различия в значительной мере можно считать разные механизмы спин-спиновых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, что определяется их расположением в кристалле. При этом наиболее интересными примерами являются координационные полимеры, проявляющие разные эффекты магнитного упорядочения. В такой ситуации разработка системного подхода к направленному созданию «магнитных координационных полимеров» из простых металлосодержащих блоков и органических молекул-модификаторов приобретает особое значение.

В докладе обсуждаются перспективы и проблемы создания высокоразмерных систем на основе координационных соединений 3d переходных металлов, обладающих необычными магнитными характеристиками. При этом особое внимание уделяется как способам химической сборки таких объектов, так и проблемам их направленной модификации органическими молекулами. Основное внимание направлено на следующие аспекты:

- синтез координационных полимеров 3d переходных металлов;
- получение гетерометаллических координационных полимеров;
- способы манипуляции строением высокоразмерных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 06-03-32742, 07-03-00707, 07-03-12131, 07-03-12210, 08-03-00091, 08-03-00343), Фонда Президента Российской Федерации (гранты НШ-1324.2008.3, НШ-1518.2008.3, МК-267.2007.3), Фонда содействия отечественной науке, Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук и Президиума Российской академии наук.

ДИЗАЙН АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

Чупахин О.Н.¹, Чарушин В.Н.¹, Русинов В.Л.², Салоутин В.И.¹

¹ Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,

² Уральский государственный технический университет, Россия, Екатеринбург,

620041, С. Ковалевской, 22.

E-mail: chupakhin@ios.uran.ru

В работе рассматриваются подходы к конструированию азотсодержащих лигандов различных классов, которые разрабатываются несколькими исследовательскими группами в г. Екатеринбурге.

Би- и терпиридины являются одними из широко используемых лигандов в координационной химии, их азааналоги, в частности, 2,6-бис(5,6-диалкил-1,2,4-триазирил-3)-пиридинов, используются для разделения лантанидов и актинидов.

В настоящем сообщении приводятся данные о работах по синтезу и свойствам би- и терпиридинов и их азааналогов — 3-пиридил-1,2,4-триазинов и 2,6-бис-(1,2,4-триазирил-3)-пиридинов, содержащих различные по объему, электронным и координационным свойствам заместители в пиридиновом и 1,2,4-триазиновом циклах. Для получения соединений этого типа разработана схема синтеза, основанная на последовательном формировании пиридил-1,2,4-триазин-4-оксидов и использовании реакций нуклеофильного замещения водорода (S_N^H) для функционализации 1,2,4-триазинового цикла, а также реакции Дильса-Альдера для превращения 1,2,4-триазинового цикла в пиридиновый. Исследование комплексообразующих свойств новых лигандов показало, что они образуют устойчивые комплексы с ионами Ni (II), Co (II), Cu (II), Fe(III), Pd, Eu и рядом других металлов.

В данной работе представлены также оригинальные методы синтеза гетарилсодержащих макроциклов (каликсаренов, каликсрезорцин-аренов, каликспирролов, порфиринов), основанные на методологии нуклеофильной атаки на незамещенный атом углерода в азинах (A_N и S_N^H -процессы). Полученные соединения сочетают в себе несколько центров комплексообразования различной природы и перспективны в качестве аналитических реагентов, катализаторов, гетеродотопных рецепторов, реагентов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

В работе рассмотрен обширный материал по синтезу азотсодержащих лигандов многих классов, полученных на основе фторпроизводных 1,3-дикетонов, 1,3,5-трикетонров, 3-оксоэфиров, 2,4-диоксоэфиров и других ди- и трикарбонильных соединений. В число этих веществ, входят как открыто-цепные, так и гетероциклические производные, включающие фторалифатические и фторароматические фрагменты. Изучено строение данных лигандов и показана возможность синтеза на основе них металлокомплексов.

Работа выполнена при государственной поддержке Ведущих научных школ (грант № 3758.2008.3).

ДИЗАЙН МУЛЬТИСПИНОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ *o*-СЕМИХИНОНОВЫХ И *o*-ИМИНОСЕМИХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

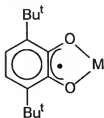
Черкасов В.К.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород,
Россия, ул. Тропинина, 49, cherkasov@iomc.ras.ru

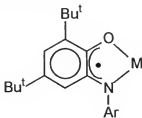
Одним из перспективных направлений в дизайне молекулярных ферромагнетиков являются комплексы металлов со свободно-радикальными лигандами. Наиболее значительные успехи в этой области достигнуты на примере комплексов металлов с нитроксильными (нитронил-нитроксильными) радикалами.

Потенциал *o*-семихиноновых и *o*-иминосемихиноновых комплексов металлов в качестве строительных блоков в дизайне молекулярных магнетиков до настоящего времени не раскрыт.

Доклад посвящен последним достижениям в химии высокоспиновых комплексов переходных и непереходных металлов с *o*-семихиноновыми (SQ) и *o*-имино-семихиноновыми (ImSQ) лигандами. В нем рассмотрены синтез, молекулярная и кристаллическая структура, магнитные свойства комплексов железа, кобальта, никеля, меди, родия, магния, цинка, кадмия, галлия, индия, германия и олова с парамагнитными SQ- и ImSQ-лигандами.



SQ



ImSQ

Обсуждаются перспективы их возможного применения в дизайне мультиспиновых систем.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00711-а), гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-4182.2008.3), программы фундаментальных исследований Президиума РАН (№ 8).

ИЗУЧЕНИЕ ЗАРЯДОВОГО И МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ДИСУЛЬФИДАХ 3d-МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Мазалов Л.Н.¹, Диков Ю.П.², Соколов В.В.¹, Крючкова Н.А.¹, Фоменко С.В.¹, Кортаев Е.В.¹

¹ Институт неорганической химии им. Г.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия, 630090, проспект Академика Лаврентьева, 3, e-mail: lm@che.nsk.su

² Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия, 119017, Старомонетный пер., 35

В настоящее время вещества с гигантским магнитным сопротивлением представляют большой интерес для «спиновой электроники». Одним из таких веществ является слоистый дисульфид хрома меди $\text{CuCr}_{1-x}\text{Me}_x\text{S}_2$ и его допированные аналоги $\text{CuCr}_{1-x}\text{Me}_x\text{S}_2$ ($\text{Me}=\text{V}, \text{Fe}$). Электрическими и магнитными свойствами дисульфида CuCrS_2 можно управлять путем катионного замещения. При увеличении степени замещения в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{Me}_x\text{S}_2$ реализуются концентрационные электронные и магнитные переходы. При этом предполагается, что механизм электронного перехода связан с изменением валентности ионов меди и хрома и существованием двух электронных фаз с разными магнитными моментами: $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}_2^{4-}$ ($S = 3/2$) и $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}\text{S}_2^{4-}$ ($S = 5/2$). В этой связи, в рентгеноэлектронных спектрах атомов меди и хрома изучаемых соединений можно ожидать наличие компонент, обусловленных присутствием двух зарядовых состояний меди ($\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}$) и хрома (Cr^{3+} и Cr^{2+}). В экспериментальных спектрах $\text{Cu}(2p_{3/2})$ и $\text{Cr}(2p_{3/2})$ наблюдаются две компоненты, которые могут быть отнесены к наличию в исследуемых дисульфидах двух зарядовых состояний ионов меди и хрома.

Измерения величин рентгеноэлектронных химических сдвигов в ряду интеркалированных ванадием дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x = 0.05\text{—}0.4$) показывают, что в области $x = 0.05\text{—}0.15$ атомы меди находятся в степени окисления, близкой к Cu(I) (переход $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$) при одновременном увеличении степени окисления хрома (переход $\text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(III)}$). В этой же области ($x \sim 0.05$) наблюдается и положительный химический сдвиг $2p_{3/2\ 1/2}$ уровня серы (~ 1.0 эВ), что свидетельствует об уменьшении электронной плотности на атоме серы. В области концентраций ванадия $x > 0.15$ интегральная электронная плотность на атомах меди уменьшается по мере введения атомов допанта (растет степень окисления меди), и атом меди находится в состоянии близком к Cu(II) .

Таким образом, можно предположить, что механизмы обмена электронной плотностью между атомами дисульфидов хрома меди при введении атомов-допантов ванадия при малых и больших концентрациях последних различны. В случаях малых концентраций ванадия ($x < 0.15$) можно предположить, что переход $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ связан с одновременным переходом $\text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(III)}$.

В области концентраций ванадия $x > 0.15$ введение атомов допанта приводит к уменьшению интегральной плотности на атомах меди и хрома, что, возможно, связано с заменой атомов хрома на более высокоотрицательные атомы ванадия.

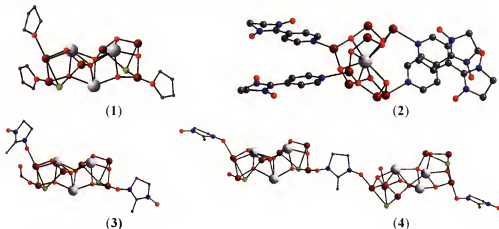
ЦЕРИЙ-МАРГАНЦЕВЫЕ ПИВАЛАТЫ

Романенко Г.В., Фурсова Е.Ю., Овчаренко В.И.

Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск,
Россия, 630090, ул. Институтская, 3а,
E-mail: romanenko@tomo.nsc.ru

Реакции полиядерных пивалатов парамагнитных ионов металлов с нитроксильными радикалами могут запускать самосборку магнитноактивных гетероспиновых структур высокой размерности. Эффективным подходом к получению разнообразных гетероспиновых соединений, в том числе и способных к кооперативному магнитному упорядочению, оказалось использование в реакциях с нитроксидными матрицы $[\text{Mn}_6(\text{O})_8\text{Piv}_{10}\text{Thf}_4]$, где Piv — пивалат-анион [1]. Стремление к изменению основного состояния 6-ядерного обменного кластера с целью достижения максимальной разницы в величине спинов парамагнитных ионов побудило нас ввести в полиядерную молекулу ионы Ce^{4+} . Ранее подобный подход на примере Ce—Mn ацетатов и бензоатов оказался эффективным при разработке синтеза гетерометаллических магнитов на основе одной молекулы (single molecule magnets) [2].

При исследовании продуктов взаимодействия $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ и KPIv нам удалось выделить и структурно охарактеризовать серию разнометалльных Mn—Ce полиядерных пивалатов: $[\text{Ce}_3\text{Mn}_6(\text{O})_8(\text{OH})_4\text{Piv}_{12}\text{Cl}_2(\text{Thf})_3] \cdot 2\text{Thf}$, $[\text{Ce}_1\text{Mn}_8(\text{O})_8\text{Piv}_{16}\text{Cl}_2(\text{HPiv})_3] \cdot \text{C}_7\text{H}_{16}$, $[\text{Ce}_{10}\text{Mn}_4(\text{O})_6(\text{OH})_{12}\text{Piv}_{16}\text{Cl}_2(\text{Thf})_2 \cdot 2\text{Thf} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{CeMn}_{11}\text{Cl}_3(\text{O})_8\text{Piv}_{15}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{CeMn}_8(\text{O})_8\text{Piv}_{12}(\text{HPiv})_2(\text{Thf})_3]$. Показано также, что взаимодействие $[\text{Ce}_3\text{Mn}_6(\text{O})_8(\text{OH})_4\text{Piv}_{12}\text{Cl}_2(\text{Thf})_3] \cdot 2\text{Thf}$ (1) с нитроксидными (NIT-R) приводит к замещению координированных молекул Thf на NIT-R и образованию сложных (нитроксил—Ce—Mn) гетероспиновых комплексов молекулярного $[\text{CeMn}_6(\text{O})_8\text{Piv}_{12}(\text{NIT-Py})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ (2) и $[\text{Ce}_3\text{Mn}_6(\text{O})_8(\text{OH})_4\text{Piv}_{12}\text{Cl}_2(\text{HPiv})(\text{NIT-Me})_2]$ (3), либо цепочечного $[\text{Ce}_3\text{Mn}_6(\text{O})_8(\text{OH})_4\text{Piv}_{12}\text{Cl}_2(\text{NIT-Me})(\text{H}_2\text{O})]$ (4) строения.



Литература

- [1] V. Ovcharenko et al., *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 3332; *Polyhedron*, (2005), **24**, 2084.
- [2] G. Christou et al., *Polyhedron*, 2007, 26, 2183; *Inorg. Chem.*, (2007), **46**, 9678; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 345; *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 4832; *J. Amer. Chem. Soc.*, (2003), **125**, 15274.

Работа поддержана грантами РФФИ 08-03-00025, 08-03-00038, Президента РФ (НШ-1213.2008.3), СО РАН и РАН.

STRUCTURAL TRANSFORMATION OF Eu HIGH SPIN CLUSTERS UNDER THE ACTION OF MAGNETIC FIELD

Morgunov R.B.

Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka, Russia, 142432,
morgunov2005@yandex.ru

Giant effect of magnetic field 5–15 T on atomic structure of Eu–V–Cl clusters, incorporated in crystal lattice, was found. These clusters were created by temperature controlled diffusion of Eu ions in the ionic crystals crystal lattices. Self assembled few atomic aggregates, containing couples of the Eu²⁺ ions were detected by fluorescence, ESR and SQUID magnetometry. Magnetic field higher than 5 T is able to transform atomic structure of the clusters and their spins. New unusual phenomena is a spin tunneling at high temperature (RT), that is similar with Mn¹² famous family of the compounds. The main advantage of the results, received in our work, is observation of magnetic spin-flop transitions in the clusters at room temperature. Physical reason of this new effect is surrounding of the clusters in the soft crystal lattice.

Soft magnetic vibrational modes does not destroy coherent spin correlation, but provide continuous scanning of the excited states till spin allowed transitions will be hold. Maximal effect of the magnetic field may be reached at the balance of two competitive temperature dependent factors: spin relaxation (destroying MF effects) and thermoactivation to the excited spin selective state (providing MF effects). Thus, new family of high spin tunneling clusters switching by magnetic field at room temperature was found. Single Eu cluster in our experiments is a quantum memory cell. Recording of the information is possible by magnetic field, reading of the logical “0” or “1” is available by fluorescent measurements.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ-ЭПР СТАБИЛЬНЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

*Кадилов М.К.^а, Третьяков Е.В.^б, Будникова Ю.Г.^а, Холин К.В.^а,
Валитов М.И.^а, Грязнова Т.В.^а, Овчаренко В.И.^б, Синяшин О.Г.^а*

^а Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, Казань, Россия

^б Международный томографический центр Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия, e-mail: kadirov2004@mail.ru

Спектры ЭПР нитронил нитроксильных радикалов представляют собой квинтеты с двумя эквивалентными константами СТС $a(N-1) = a(N-3) = 7.14-7.72$ Гс, соответствующим ядрам азота основного имидазольного кольца. По сателлитным линиям ^{13}C измерены КСТВ с ядрами углерода во втором положении основного имидазольного кольца: $a(^{13}\text{C}-2) = 11.55-12.78$ Гс для пиразольных и имидазольных производных; 14.44 Гс — для иодзамещенного и 6.66 Гс — для цианзамещенного нитронил нитроксильного радикала. Спектры ЭПР пиразол и имидазол замещенных иминил нитроксильных радикалов — это триплет триплетов с перекрывающимися крайними линиями, что в результате дает семь линий, с $a(N-1) = 9.28-9.51$ Гс, $a(N-3) = 4.08-4.33$ Гс и $a(^{13}\text{C}-2) = 8.99-9.22$ Гс.

Производные нитронил нитроксильных радикалов имеют на вольтамперограммах обратимые одноэлектронные волны окисления и восстановления, причем окисление протекает сравнительно легко, при менее положительных потенциалах ($-0.54-0.5$ В), а восстановление при сравнительно более отрицательных потенциалах ($-1.35-1.45$ В), чем у иминил нитроксильных радикалов, которые окисляются необратимо и труднее, при $-0.9-0.96$ В (1-я волна), но восстановление облегчается до $-0.8-0.95$ В.

Продолжение электрохимического восстановления (ЭХВ) нитронил нитроксильных радикалов дальше первой волны приводит к их превращению в соответствующие иминил нитроксильные радикалы. Превышение обратного анодного пика ЭХВ над прямым катодным по кривым производной интенсивности сигнала ЭПР $s'(E)$ ЦВА-ЭПР в отличие от классических кривых $i(E)$ ЦВА, главным образом, объясняется адсорбцией интермедиатов двухэлектронного восстановления нитронил нитроксильного радикала на катоде. Частично этот рост объясняется большим коэффициентом трансляционной диффузии иминил нитроксильных радикалов по сравнению с соответствующими нитронил нитроксильными радикалами, что измерено программно-аппаратным комплексом [1] в ходе хроноамперометрического режима в трехэлектродной спиральной ячейке Эл-ЭПР [2].

Литература

[1] Кадилов, М.К., Будникова, Ю.Г., Синяшин, О.Г. Установка детектируемой электронной парамагнитным резонансом циклической вольтамперометрии, *Патент РФ 67266*, G 01 N 27/26, приоритет 14.05.2007, (2007), БИ № 28.

[2] Кадилов, М.К. Ячейка для электрохимии-ЭПР, *Патент РФ № 69252*, G 01 N 24/00, приоритет 18.07.2007, (2007), БИ № 34.

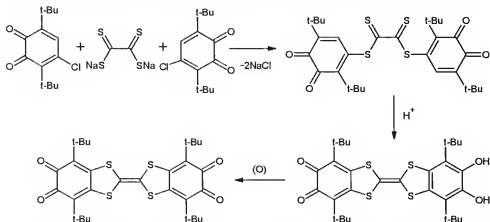
НОВЫЕ МОСТИКОВЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ *o*-ХИНОН-ТИА(АЗА)ФУЛЬВАЛЕН-*o*-ХИНОН КАК СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ВЫСОКОСПИНОВЫХ СИСТЕМ

Куропатов В.А., Клементьева С.В.

УРАН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия, [viach\[at\]iomc.ras.ru](mailto:viach[at]iomc.ras.ru)

Пространственно-затрудненные *o*-хиноны в силу ряда уникальных свойств получили широкое распространение в химии комплексов со свободно-радикальными лигандами. К их преимуществам относится близость редокс-потенциалов к потенциалам металлов, доступность информации о строении комплексов при исследовании последних методом ЭПР-спектроскопии.

Нами впервые получен бис-*o*-хинон, в котором *o*-хиноновые фрагменты связаны посредством тетратиафульваленового мостика.



Молекула хинона представляет собой систему акцептор-донор-акцептор и объединяет в себе свойства как хинонов, так и тетратиафульваленов. В электронном спектре соединения присутствует интенсивная полоса поглощения, соответствующая внутримолекулярному переносу заряда с тетратиафульваленового фрагмента на хиноновый. Полученное соединение охарактеризовано методами ИК, ЯМР спектроскопии, а также методом РСА.

В докладе будут обсуждаться особенности синтеза, химические и структурные свойства, а также перспективы использования нового лиганда.

Предложенная методика синтеза фульваленовых производных *o*-хинонов предполагает также создание аза-, а также смешанных тиааза- аналогов.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (grant 07-03-00711) and Program for support of Leading Scientific Schools (НШ- 4182.2008.3).

THEORY OF SPIN CROSSOVER PHENOMENA IN CHAINS OF EXCHANGE CLUSTERS

Morozov V.A., Lukzen N.N., Ovcharenko V.I.

International Tomography Center, Novosibirsk, Russia
630090, Institutskaya, 3a, Novosibirsk, Russia; moroz@tomo.nsc.ru

Widely explored in present time [1] polymer-chain heterospin complexes of Cu^{+2} manifest at temperature lowering the remarkable structural rearrangements, accompanied with magnetic anomalies, similar to spin crossover. Thus the effective magnetic moment of exchange clusters can sharply vary in a narrow temperature range, showing, thus, change of sign of the exchange integral of some part of paramagnetic clusters. The polymer-chain structure of such molecular complexes allows approaching to description of magneto-structural phase transitions in these systems in terms of spin-Peierls transitions [2]. However, a conventional theory of spin-Peierls transitions cannot be directly applied to the description of spin crossover phenomena in chains of exchange clusters. This is due to both strong intracluster exchange interaction of spins and weak intercluster interaction. We have developed a theoretical approach to magnetostructural phase transitions in such nonuniform spin chains [3]. We considered the case of two- and three-spin clusters with isotropic exchange interaction and a linear dependence of exchange integral on the order parameter. A possible physical nonequivalence of adjacent exchange clusters in chains is also taken into account.

It was found that in the case of strong elastic interaction in chains of paramagnetic clusters the spin crossover phase transition is of second order. The phase transition of first order corresponds to weak elastic interactions. In the range of intermediate elasticity a possibility of two-step spin crossover (sequential phase transitions with high temperature transition of spin-Peierls type) was found.

Magnetic field effect on the temperature of spin crossover phase transition was calculated. The greater is the external magnetic field strength the lower is the temperature of spin crossover phase transition.

The developed theory provides a good fitting of effective magnetic moment temperature dependence for the compound $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ (the chains of two spin exchange clusters with "head-to-tail" motif).

References

- [1] Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Romanenko G.V., Ikorskii V.N., Tretyakov E.V., Vasilevsky S.F., Sagdeev R.Z., Unusual spin transitions, *Mol. Phys.*, (2002), **100**, 1107—1115.
- [2] A.I. Buzdin, L.N. Bulaevisky, Spin-Peierls transition in quasi-one-dimensional crystals, *Sov. Phys. Uspekhi*, (1980), **23**, 409—417.
- [3] Morozov V.A., Lukzen N.N., Ovcharenko V.I., Theory of spin-Peierls transitions in chains of exchange clusters, *J. Chem. Phys. B*, (2008), **112**, 1890—1893.

The work was supported by Russian Foundation for Basic Research (Projects No. 05-03-32370 and No. 06-03-32742) and Program of Division of Chemistry and Material Sciences RAS (Project No. 5.1.1).

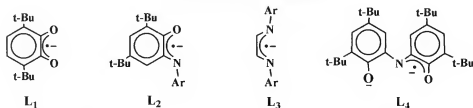
СИНТЕЗ И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПАРАМАГНИТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Пискунов А.В., Ладю А.В., Мещерякова И.Н., Черкасов В.К., Абакумов Г.А.

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разувасва РАН, Н. Новгород, Россия, 603950, ул. Тропинина 49, pial@iomc.ras.ru

Одним из перспективных направлений в современной координационной и металлоорганической химии являются комплексы металлов с редокс-активными лигандами. К ним относятся соединения, содержащие различные восстановленные формы *o*-хинонов, *o*-иминохинонов, дииминов и их производных. В настоящей работе сообщается о синтезе комплексов непременных металлов, содержащих редокс-активные лиганды в парамагнитной форме, рассматриваются аспекты, влияющие на их устойчивость.

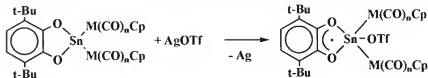
Парамагнитные лиганды



В ходе обменных и окислительно-восстановительных реакций генерированы в растворе и исследованы при помощи спектроскопии ЭПР парамагнитные комплексы на основе анион-радикалов диазобутадиенов (L_3) и металлов (Ge, Sn, In), находящихся в низких степенях окисления.

Получена серия моно-, бис- и трис-радикальных *o*-семихиноновых (L_4) комплексов металлов (Mg, Zn, Cd, Al, Ga, In, Sn, Pb). Соединения охарактеризованы методами ЭПР, PCA и магнетохимическими измерениями.

Впервые разработан подход к синтезу биметаллоорганических соединений, содержащих связь Sn-M (M = Fe, Mo, W) и *o*-семихиноновый лиганд.



M = Fe, n = 2; M = Mo, W, n = 3

Синтезирован ряд устойчивых *o*-иминосемихиноновых комплексов олова с алкильными и арильными заместителями при атоме металла, содержащих один (L_2 , L_4) или два (L_3) парамагнитных лиганда. Устойчивость полученных комплексов зависит от степени заполнения координационной сферы металла и природы как углеводородного, так и парамагнитного лигандов связанных с оловом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00711-а, № 07-03-00819-а), грантов президента РФ (НШ-4182.2008.3).

МАГНИТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ (СВЕРХ) ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ π -ДОНОРОВ С ПОЛИМЕРНЫМИ ДИЦИАНАМИДОМЕТАЛЛАТНЫМИ АНИОНАМИ

Куц Н.Д., Ягубский Э.Б.

Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка,
Московская обл., Россия, 142432 г. пр. Академика Семенова, 1, e-mail: kushch@icp.ac.ru

Кристаллы новых магнитных молекулярных проводников $(\text{ET})_2\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_3$ (**1**) и $(\text{ET})_2\text{CuMn}[\text{N}(\text{CN})_2]_4$ (**2**) и сверхпроводника $(\text{BETS})_2\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_3$ (**3**) были синтезированы и их структуры и свойства изучены.

В отличие от кристаллов **1** и **3**, характеризующихся слоистой структурой, в которой проводящие слои чередуются с непроводящими полимерными анионами $\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_3$, **2** имеют 3D структуру, в которой полимерный анион встроен в катион-радикальные слои. Анион состоит из двух структурных фрагментов: двумерных полимерных слоев и линейных цепочек $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$, которые связывают слои между собой, образуя 3D сетку. В анионном слое, сформированном из $\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_3^{2-}$, каждый ион Mn, подобно солям **1** и **3**, имеет октаэдрическую координацию. Четыре координационные связи лежат в анионном слое, в которых атомы металла соединены между собой дицианамидными лигандами, а две оставшиеся связи расположены примерно перпендикулярно слоям. Атомы Mn из соседних слоев связаны друг с другом посредством фрагментов $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$.

Соли **1** и **2** являются полупроводниками, в то время как **3** демонстрирует сверхпроводящий переход с $T_c \approx 5$ К при давлении 0.3 Кбар. При нормальном давлении кристаллы **3** испытывают переход металл-изолятор при $T_1 \approx 21$ К и антиферромагнитное упорядочение при $T_0 \approx 5$ К. Несмотря на значительную разницу между температурами T_1 и T_0 значительные изменения в поведении крутящего магнитного момента вблизи перехода металл-изолятор дают основание полагать, что в данной соли взаимодействие между проводящими π -электронами и d -спинами парамагнитных ионов Mn^{2+} играют очень важную роль. В кристаллах **1** и **2** при температуре ниже 25 К обнаружены антиферромагнитные корреляции спинов.

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ФЕРРИМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ХИРАЛЬНЫХ МАГНЕТИКАХ

Бердинский В.Л.^{}, Моргунов Р.Б.^{**}*

^{*} Оренбургский государственный университет, 13, пр.Победы, Оренбург, Россия

^{**} Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432, Россия,
проспект Академика Н.Н. Семенова, д. 1
morgunov2005@yandex.ru

Магнитные свойства хиральных и рацемических магнетиков отличаются закономерностями возбуждения в них спиновых волн и спиновых солитонов [1]. В продолжение исследований, развитых нами в [1], в данной работе обнаружена ступенчатая скачкообразная зависимость параметров спектра солитонного резонанса (резонансного поля, ширины и формы линии и др.) от величины микроволновой мощности. Изменение последней на 2—3 порядка величины в “слабых” полях (при мощности 0.01—20 мВт) практически не приводит к изменению параметров спектра (рис.1). Однако небольшая прибавка мощности от 20 до 60 мВт и более ведет к радикальной и резкой перестройке спектра солитонного резонанса. При этом, спектр парамагнитного образца, находящегося в резонаторе вместе с исследуемым кристаллом, практически не изменяется, что свидетельствует о том, что наблюдаемые изменения вызваны не расстройкой спектрометра, а нелинейными (солитонными) процессами, происходящими при возбуждении ферромагнитного резонанса в молекулярных магнетиках.

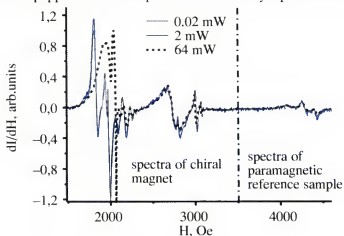


Рис. 1. В диапазоне полей 1500—3500 Ое показаны спектры ферромагнитного резонанса хиральных кристаллов $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{S})\text{-pnH}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ при 4 К и различных уровнях микроволновой мощности. Спектры нормированы на амплитуду. Сплошными черной и серой линиями показаны спектры в “слабом” микроволновом поле. Прерывистой жирной линией показан спектр после скачкообразного изменения, вызванного приростом мощности. При 4300 Ое показаны спектры парамагнитного калибровочного образца, находящегося в одной ампуле с исследуемым магнетиком.

Литература

[1] Morgunov R., Kirman M., Inoue K. et al., Phys. Rev. B **77**, 184419 (2008).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 07-03-03370).

ПОЛИЯДЕРНЫЕ МЕТАЛЛОПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАКАРБОНИЛЬНЫХ СИСТЕМ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ

Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кирилова Е.А., Свиридов А.П.,
Кобзев Г.И., Моргунов Р.Б., Бердинский В.Л.

ГОУ ВПО "Оренбургский государственный университет", г. Оренбург, Россия,
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, к. 3333, kvonestu@yahoo.com

Создание новых полифункциональных материалов — перспективная область современной науки. В высокоспиновых молекулярных магнетиках и полифункциональных наноматериалах на их основе остро нуждается микро- и наноэлектроника, спинтроника, другие нанотехнологии.

В качестве основы таких материалов нами предлагается использовать многоядерные комплексы *d*- и *f*-металлов с полидентатными тетракарбонильными лигандами, представленными карбонильными системами с максимально сближенными 1,2- и 1,3-диоксогруппами. Уникальность этих лигандов при построении координационных комплексов заключается в том, что в форме *p*— π -электроноизбыточных *бис*-1,3-дикетонатных анионов они способны связывать ионы двухвалентных переходных металлов в многочленные кольца с образованием металлопроизводных полиядерных макроциклов — *металла*-краун-хелатов (*металла*-коронандов или *металла*-коронатов).

Структурной особенностью таких *металла*-хелатов является то, что плоскости *O**Met*-хелатных колец ориентированы почти перпендикулярно (составляют, по расчетам, около 90°) как в спиро-системах. В результате внедрения во внутреннюю сферу коронандов дополнительных ионов металлов или нейтральных молекул образуются разнообразные *металла*-коронаты, структуры с полостными упаковками молекул или сэндвичевые комплексы. Во внешнюю сферу комплексов входят вода или органические реагенты и растворители, используемые в реакциях комплексообразования.

Нами получены новые *металла*-хелаты меди (II), кобальта (II) и никеля (II) на основе эфиров 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-диовой кислоты и енольных форм некоторых 1,3,4,6-тетракетонов. Эти соединения легко образуются при взаимодействии тетракарбонильных лигандов с эквимолярным количеством ацетатов или хлоридов соответствующих металлов. Лиганды вводятся в реакционную смесь в нейтральной или основной среде — в виде натриевых енолятов. Отметим, что особенностью координации в водной среде является образование различных *металла*-коронатов, а *металла*-коронанды синтезированы только в присутствии органических растворителей. Синтез лигандов осуществлен сложнотвердой конденсацией алкилацетатов или метилкетонов с диалкилосалатами в присутствии натрия (оксалилацилирование).

Изучены некоторые физические характеристики полученных соединений, в том числе полевые и температурные зависимости магнитного момента, а также проводится исследование магнитооптических свойств новых веществ.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ МЕЗОГЕННЫХ И НЕМЕЗОГЕННЫХ СПИН-КРОССОВЕР СОЕДИНЕНИЙ $\text{Fe(4-R-SalEen)}_2\text{Y}$

Овчинников И.В.¹, Иванова Т.А.¹, Туранов А.Н.¹, Гарипов Р.Р.²

¹ Казанский физико-технический институт КНЦ РАН, 420029, Казань, Россия, ул. Сибирский тракт, 10/7, E-mail: Ovchinnikov@mail.knc.ru

² Казанский государственный университет, 420008, Казань, Россия, ул. Кремлевская, 18, E-mail: rgaripov@mail.ru

Молекулярные соединения железа, обладающие жидкокристаллическими и спин-переменными (спин-кроссовер) свойствами, относятся к классу полифункциональных материалов [1]. Магнитные и оптические свойства таких самоорганизующихся систем могут в принципе управляться слабыми внешними воздействиями за счет обратимого переключения основных электронных состояний и ориентаций молекул [2].

Нами исследованы мезогенные и немезогенные соединения $\text{Fe(4-R-SalEen)}_2\text{Y}$, где SalEen — салицилиденовый лиганд. Влияние замены аниона $\text{Y} = \text{PF}_6$, SCN, NO_3 при том же лиганде представляет особый интерес в связи с потенциальной возможностью управлять магнитными свойствами спин-кроссовер соединений посредством изменения донорной активности аниона. Замена длинноцепочечного заместителя $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}$, обеспечивающего жидкокристаллические свойства, на $\text{R} = \text{OCH}_3$ позволяет выявить влияние жидкокристаллической фазы на процесс спиновой трансформации.

ЭПР, используемый как основной метод в данной работе, позволяет получать сведения о формировании отдельно высокоспиновых и низкоспиновых молекулярных состояний (в отличие от магнитометрии) в широком интервале температур (в отличие от Мёссбауэровской спектроскопии).

В результате проведенных исследований:

- сделаны заключения о составе первой координационной сферы, симметрии основных электронных состояниях и временах релаксации однопипных комплексов Fe(III) с разными анионами. Они согласуются с результатами квантовохимических расчетов методом функционала плотности DFT;

- выявлена роль жидкокристаллической фазы в формировании спин-кроссовер ансамбля: перевод кристаллического вещества со спин-переменными свойствами в жидкокристаллическую фазу позволяет в ряде случаев сформировать структуру вещества с более сильными кооперативными свойствами;

- обнаружен специфический гистерезис магнитных свойств, обязанный переходу в мезофазу: ориентация системы магнитным полем в мезофазе и полный или частичный ориентационный порядок при охлаждении мезофазы до стеклообразного состояния являются основными причинами наблюдаемого гистерезиса;

- получены данные о влиянии внешнесферных анионов на термодинамические характеристики спин-кроссовер переходов, а также экспериментальные факты, свидетельствующие о доменном механизме зарождения и роста низкоспиновой фракции в немезогенных соединениях.

Литература

- [1] Gutlich P., Goodwin H.A. (eds.) Spin Crossover in Transition Metal Compounds. Top. Curr. Chem. (2004), 233—235.
- [2] Sato O., Tao J., Zhang Yu.-Z., Control of Magnetic Properties Through External Stimuli, Angew. Chem. Int. Ed., (2007), 46, 2152—2187.

Часть работы выполнена при поддержке РФФИ (грант 08-02-01348).

ON ESTIMATION OF THE ISOTROPIC EXCHANGE PARAMETERS IN POLYNUCLEAR COMPLEXES USING THE BROKEN-SYMMETRY APPROACH

Zueva E.M.^a, Borshch S.A.^b

^a Kazan State Technological University, Kazan, Russia, 420015, 68 Karl Marx St.,

E-mail: zueva_e@kstu.ru

^b UMR 5182 CNRS-Ecole Normale Supérieure de Lyon, Lyon,
France, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07

Different computational schemes to evaluate the J_{ij} values in polynuclear complexes using the broken-symmetry (BS) methodology are discussed: 1) the spin-projected procedure, where the energies of high-spin and so-called BS states are mapped onto the diagonal elements of the isotropic exchange Hamiltonian; 2) the non-spin projected scheme, where the energies of single-determinant states are mapped onto the eigenvalues of the spin Hamiltonian rather than the diagonal elements. Such a procedure gives better agreement between the computed and experimental J_{ij} values in a number of dimers if DFT-based wave functions are used. However, the use of this scheme in general case of polynuclear systems is not straightforward; 3) the pairwise interaction approach proposed by Ruiz within the DFT framework. This scheme is an empirical trick, but it usually gives the J_{ij} values in better agreement with the experiment, especially when the B3LYP functional is used. In our calculations, we prefer to use the conventional computation scheme 1.

We also discuss the algorithm proposed by Yamaguchi to account for the effects of nonorthogonality of the computed single determinants. This problem has two sources: 1) the single determinants are constructed from the spatially nonorthogonal α - and β -orbitals; 2) the orbital sets obtained for different single determinants are not equivalent to each other. The Yamaguchi procedure (applicable for any polynuclear system) accounts for the spatial nonorthogonality of the magnetic α - and β -orbitals, however the spin polarisation of the closed shell is not explicitly considered, as well as the second source of the single-determinant nonorthogonality.

In our calculations, to assess the importance of the nonorthogonality effects we generate all nonequivalent single-determinant states and map them onto the diagonal elements of the isotropic exchange Hamiltonian using the least-squares fitting procedure. The magnitude of the standard errors provides a measure of the nonorthogonality effects. According to our calculations performed for a number of polynuclear complexes, these effects are negligible in all considered species.

In conclusion, we would like to say that, despite the known deficiencies, the spin-unrestricted DFT-BS procedure is a valuable tool to assess the signs and the relative importance of pairwise isotropic exchange interactions in complex multispin systems. This procedure allows to establish negligible interactions, as well as interactions that can be considered as equivalent (such simplification should not lead to significant changes in the spectrum of energy levels). On this basis, one can choose the appropriate isotropic exchange model. In cases when the number of parameters in the Hamiltonian remains large, the computed J_{ij} values can be used as the initial values in simulations of magnetic data.

SYNTHESIS, STRUCTURE, AND MAGNETIC PROPERTIES OF A NEW PENTANUCLEAR COMPLEX WITH NITRONYL NITROXIDE $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{Ni}_3(\text{L})_6]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$

*Higashikawa H.¹, Maryunina K.Yu.², Romanenko G.V.², Bogomyakov A.S.², Inoue K.¹,
Ovcharenko V.I.²*

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University, 1-3-1 Kagamiyama, Higashihiroshima, Hiroshima 739-8526, Japan, e-mail: hirol3740@hiroshima-u.ac.jp

² International Tomography Center, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation, Institutskaya Str. 3A, 630090, e-mail: mks@tomo.nsc.ru

We succeeded in synthesizing a new high-spin complex $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{Ni}_3(\text{L})_6]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$, where L is 2-(imidazol-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazoline-3-oxide-1-oxyl. According to X-ray diffraction data, the metal core of the pentanuclear $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{Ni}_3(\text{L})_6]$ molecule is a trigonal bipyramid with Fe atoms at the vertices linked via CN bridges with the $[\text{NiL}_2]$ fragments lying in the equatorial plane of the pyramid (Fig. 1a). A peculiarity of this coordination compound is the large number of water molecules per $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{Ni}_3(\text{L})_6]$ pentanuclear molecule in the structure. The complex character of the $\mu_{\text{eff}}(T)$ dependence (Fig. 1b) points to many competing channels of exchange interactions between the three types of paramagnetic center; special quantum-chemical calculations are needed for analyzing these channels and determining their contributions.

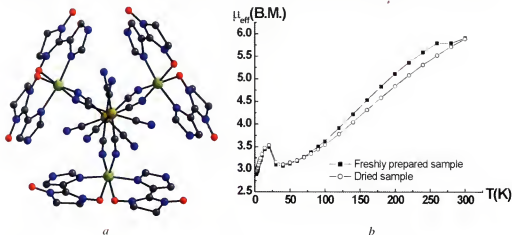


Fig. 1. Molecular structure of $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{Ni}_3(\text{L})_6]$ (a) and temperature dependence of the effective magnetic moment of freshly prepared $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{Ni}_3(\text{L})_6]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (■) and dried $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{Ni}_3(\text{L})_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (○) (b).

This work was supported by RFBR (grants 06-03-32157, 06-03-32742, 08-03-00025), President of Russia (grants NSh-1213.2008.03, MK-2030.2008.3), CRDF (grant RUE1-2839-NO-06), RAS, and SB RAS. And by a Grant-in-Aid for Scientific Research (A) (No. 18205023) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan. A part of this work was supported by a "Nanotechnology Support Project" of the MEXT.

COOPERATIVITY OF THE SPIN TRANSITION IN $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ FROM FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS

Postnikov A.V.¹, Pillet S.², Lecomte C.²

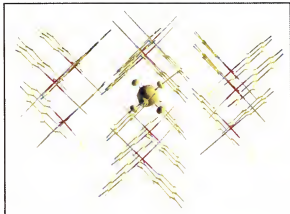
¹ LPMD, Paul Verlaine University, 1 Bd Arago, F-57078 Metz, France

² LCM3B, UMR CNRS 7036, Nancy Université, BP239, Vandœuvre-lès-Nancy Cédex, France

In the studies of spin crossover between high spin (HS) and low spin (LS) states in magnetic molecules [1], the role of cooperativity seems interesting, important, and not sufficiently looked into. The present contribution deals with a system of $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ molecules which may form a molecular crystal whose lattice parameters do slightly expand when undergoing a transition from LS state (the ground-state one, in fact nonmagnetic) to the HS state (with nominal spin $S = 2$ per Fe ion). This is just one example of a large family of spin-crossover mononuclear molecules. The relative energetics of two magnetic states in their respective structural conformations is, at least qualitatively, correctly reproduced by first-principles calculations for perfect periodic systems. A more sophisticated problem is a creation and survival of a germ of HS phase in the LS bulk (or vice versa). This problem has much in common with a problem of magnetic or polar impurity in polarizable medium, and invokes notions of critical size, correlation length and anisotropy, etc. The difficulty here is the presence of two different “degrees of freedom”, structural and magnetic ones. Even as they are related, it is possible, in a calculation, to enforce LS solution in the HS-type conformation, so these two “degrees of freedom” remain to a certain extent decoupled and must be described by two sets of “interaction parameters”.

In order to construct a reasonable model of such combined (magnetic and elastic) interactions and eventually parametrize this model, we pursue an “impurity approach”, whereby the “impurity” and its

“nearest neighbours” are molecular units in one or another structural conformations and magnetic states. We select 10 neighbouring molecular units around the central one (see figure), that makes together a “finite cluster” of 561 atoms. The corresponding total energy calculations were performed by the Siesta method [2].



Spin isodensity in a cluster comprising a central molecule in HS electron configuration ($S = 2$, $t_{2g}^5 e_g^3$) surrounded by LS molecules ($S = 0$, $t_{2g}^6 e_g^0$).

References

- [1] Ph. Gülich and H. A. Goodwin (Editors), *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, Springer Series “Topics in Current Chemistry”, **233**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2004).
- [2] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale et al., *J. Phys.: Cond. Matter* (2002), **14**, 2745; <http://www.uam.es/siesta>

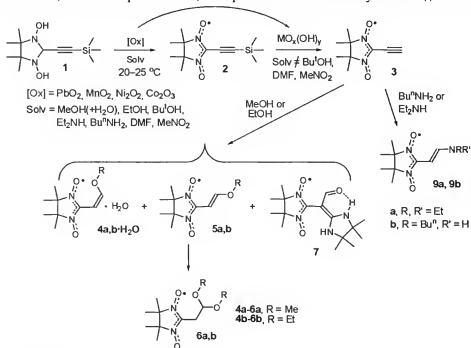
КАСКАДНЫЕ РЕАКЦИИ В СИНТЕЗЕ НИТРОКСИЛОВ

Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Овчаренко В.И.

Институт «Международный томографический центр», Россия,
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3а;
e-mail: tev@tomo.nsc.ru

В ходе систематического исследования спин-меченых ацетиленов обнаружена возможность эффективного синтеза **3** (его выход доведен до 70 %) за счет, как оказалось универсальной, каскадной реакции, протекающей при окислении **1** с помощью M_xO_y в MeOH [1]. В качестве окислителя могут быть использованы PbO_2 , MnO_2 , Co_2O_3 , Ni_2O_3 , а растворители — стерически затрудненные протонные растворители.

На основе каскадной реакции возможно также получение продуктов дальнейшей трансформации **3**: 1) в системе $MnO_2/MeOH$ — (Z)- and (E)-2-метоксивинил-замещенных нитронилнитроксидов **4a**, **5a**; 2) в системе $MnO_2/EtOH$ — спин-меченого аминоксанола **7**; 3) в системах MnO_2/RNH_2 (или $RR'NH$) — (E)-2-аминовинил-замещенных нитронилнитроксидов **9a**, **9b**; 4) в условиях комбинированных систем $MnO_2/ROH-K_2CO_3$ ($R = Me, Et$) — ацетала **6a** или (E)-2-этоксими-винил-замещенного нитроксила **5b**, который в более жестких условиях даст **6b**.



Литература

[1] Tret'yakov E., Romanenko G., Ikorskii V., Stass D., Vasiliev V., Demina M., Mareev A., Medvedeva A., Gorelik E., Ovcharenko V., Cascade Reactions of Me₃Si-Substituted Imidazolidine-1,3-Diols with PbO_2 , Including Oxidation of the Corresponding Diol and Subsequent Elimination of the Trimethylsilyl Fragment, *Eur. J. Org. Chem.*, (2007), 3639.

Работа поддержана РФФИ (гранты 06-03-32157, 08-03-00025, 08-03-00038), грантом Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-1213.2008.3), грантами РАН и СО РАН.

НЕГЕЙЗЕНБЕРГОВСКИЕ ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКАХ

Костюченко В.В.

Ярославский филиал ФТИ АН, 150007, Ярославль, Университетская 21, ykqubit@mail.ru

Обменные взаимодействия между магнитными ионами играют фундаментальную роль в теории магнетизма. Наиболее прямым и эффективным методом измерения величины обменных взаимодействий между магнитными ионами является исследование процессов перемагничивания в сильных магнитных полях. Магнитные молекулярные нанокластеры (ММН), ядро которых состоит из связанных антиферромагнитным взаимодействием магнитных ионов и окружено немагнитными лигандами, выполняющими роль изолирующей прослойки, являются одним из наиболее удобных объектов для исследования обменных взаимодействий.

В данной работе для объяснения экспериментальных данных по измерению магнитных свойств ММН Mn_6Rad_6 , Ni_4 и $\text{Ni}[2\text{CH}_2]$ предложен спиновый гамильтониан, который учитывает гейзенберговское, биквадратичное и трехспиновое взаимодействие между парамагнитными ионами кластера. Предложенный гамильтониан позволяет объяснить наблюдаемое на эксперименте изменение расстояния между пиками на зависимости магнитной восприимчивости от магнитного поля для ММН Mn_6Rad_6 , Ni_4 . Предложенный набор обменных констант также позволяет получить хорошее согласие с измерениями магнитных свойств Ni_4 в слабых полях.

Предложена также микроскопическая модель, которая объясняет физический механизм происхождения биквадратичного и трехспинового взаимодействия. Из этой микроскопической модели следует, что величины обменных констант биквадратичного и трехспинового взаимодействия для Ni_4 должны иметь очень близкие значения, что находится в полном согласии со значениями обменных констант, полученными из экспериментальных данных путем подгонки методом наименьших квадратов.

Получены также точные аналитические выражения для уровней энергии спиновой подсистемы ММН $\text{Ni}[2\text{CH}_2]$ с учетом гейзенберговского, биквадратичного и трехспинового взаимодействия и рассчитаны положения пиков магнитной восприимчивости, что позволяет выполнить дополнительную проверку правильности предложенной микроскопической модели.

ПОРИСТЫЕ И ХИРАЛЬНЫЕ ФЕРРО- И АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ “СТРУКТУРНЫХ БЛОКОВ”

Колотилов С.В.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,
Украина, г. Киев, проспект Науки 31, svk001@mail.ru

Исследование соединений, в которых присутствие взаимодействующих парамагнитных центров сочетается со способностью сорбировать определенные субстраты (обусловленной особенностью структуры комплекса) либо с наличием функциональных элементов, обладающих другими “полезными” физическими свойствами (оптической активностью, проводимостью и т. д.) представляет интерес для создания мультифункциональных материалов. В частности, актуальна задача изучения возможности направленного изменения магнитных свойств вещества при включении в его кристаллическую решетку диамагнитных молекул-гостей. С этой точки зрения представляется перспективным изучение координационных полимеров переходных металлов, поскольку в случае соединений этого класса возможно варьирование как парамагнитных ионов металлов (что позволяет, в частности, изменять магнитные свойства координационного полимера), так и мостиковых лигандов (что позволяет создавать пористые или хиральные каркасы). Несмотря на сравнительно большое количество описанных координационных полимеров, в настоящее время есть ряд проблем, связанных с разработкой путей синтеза таких соединений, описанием и прогнозированием их свойств.

Цель данной работы заключалась в определении влияния способа сборки полиядерных “структурных блоков” на строение, сорбционные и магнитные свойства координационных полимеров, а также в изучении влияния диамагнитных молекул-гостей на магнитные свойства полученных соединений.

В докладе представлены результаты исследования соединений трех типов:

1) координационных полимеров и полиядерных комплексов, синтезированных путем “сшивки” биядерных катионов $\text{Cu}_2(\text{LH})_2^{2+}$ (LH_2 — основание Шиффа из 1,3-диаминобензола и монооксима бутандиона) 4,4'-бипиридином (bipy), *транс*-дипиридилэтиленом или азидом. Между ионами меди (II) реализуются ферромагнитные взаимодействия через 1,3-фениленовый мостиковый фрагмент. Показано, что магнитные свойства полученных координационных полимеров главным образом определяются типом обменных взаимодействий в “строительном блоке” и сохраняются при формировании полимера.

2) координационных полимеров меди (II) с 1-пропионом (ProH) и глицином (GlyH) состава $[\text{Cu}(\text{Pro})(\text{ClO}_4)]_n$ и $[\text{Cu}_3\text{Gly}_4(\text{NO}_3)_2]_n$. В обоих соединениях ферромагнитные взаимодействия передаются через мостиковые карбокси-группы в *син-анти* конфигурации.

3) координационных полимеров на основе трехъядерных формиатов и пивалатов. Показано, что связывание трехъядерных комплексов $\text{Fe}_3\text{O}(\text{HCO}_2)_6$ и $\text{Fe}_2\text{MO}((\text{CH}_3)_3\text{CO}_2)_6$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) металлсодержащими или органическими мостиками приводит к формированию 2D сеток $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{HCO}_2)_6\text{Mn}(\text{HCO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ и $[\text{Fe}_2\text{MO}((\text{CH}_3)_3\text{CO}_2)_6(\text{bipy})_{1,5}]_n$. Между ионами металлов в трехъядерных “структурных блоках” реализуются антиферромагнитные взаимодействия. Изучены сорбционные свойства полученных соединений, в случае $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{HCO}_2)_6\text{Mn}(\text{HCO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ найдено, что наличие молекул-гостей в кристаллической решетке существенно влияет на форму кривой χT vs. T в низкотемпературной области.

СОСУЩЕСТВОВАНИЕ ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ И АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Конарев Д.В.,^а Хасанов С.С.,^б Любовская Р.Н.^а

^а Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия,
E-mail: konarev@icp.ac.ru

^б Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

Донорно-акцепторные комплексы фуллеренов могут обладать как высокой проводимостью, включая металлическую проводимость и сверхпроводимость, так и показывать ферромагнитное или антиферромагнитное упорядочение спинов. Одной из важных задач в области создания функциональных материалов на основе фуллеренов является получение соединений, в которых высокая проводимость могла бы сочетаться с магнитным упорядочением спинов. В нашей группе был получен ряд соединений с такими свойствами.

Получен многокомпонентный ионный комплекс, $(\text{MDABCO}^+)(\text{C}_{60}^{\bullet-})(\text{TPC})$ (MDABCO^+ : катион *N*-метилдизабциклооктана; TPC : триптицен), имеющий слоистую структуру, в которой плотноупакованные идеальные гексагональные слои анион-радикалов $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ чередуются со слоями, состоящими из TPC и MDABCO^+ . При этом в комплексе существует два типа слоев $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ с различным окружением и вращательной свободой $\text{C}_{60}^{\bullet-}$. Комплекс является уникальным чисто органическим двумерным (2D) металлом с необычными свойствами. Так, при 230—360 К в комплексе наблюдается сосуществование слоев с 2D металлической проводимостью и неметаллических слоев, в которых спины взаимодействуют антиферромагнитно (температура Вейса –31 К). Неметаллический слой переходит в металлическое состояние при 230—200 К, а при $T < 180$ К в комплексе наблюдается структурный переход, связанный с появлением асимметрии в фуллереновых слоях и приводящий к увеличению анизотропии проводимости. По данным магнитных измерений комплекс сохраняет металлические свойства до 2 К.

Впервые получены соли анион-радикалов $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ с сольватированными катионами *d*- и *f*-металлов: $(\text{C}_{60}^{\bullet-})_2 \cdot \{(M^{2+})(\text{DMF})_x\}$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Eu}$ и Cd ; DMF : диметилформамид; $x = 2.4 - 4$). Для солей характерна высокая проводимость при комнатной температуре ($1 - 125$ Сименс·см⁻¹), которая имеет полупроводниковую температурную зависимость (с небольшими энергиями активации 300—1200 К). Наряду с высокой проводимостью в солях с Co^{2+} , Fe^{2+} и Ni^{2+} наблюдаются антиферромагнитные взаимодействия между спинами анион-радикалов $\text{C}_{60}^{\bullet-}$. В результате этого наблюдается сильное уширение ЭПР сигналов от $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ при понижении температуры (от 40—100 Гаусс при 295 К до 400—600 Гаусс при 4 К) и отрицательные температуры Вейса от –3 до –24 К. В солях с Mn^{2+} и Eu^{2+} наблюдается образование диамагнитных димеров $(\text{C}_{60}^{\bullet-})_2$, приводящее к скачкообразному уменьшению магнитного момента комплексов и исчезновению ЭПР сигнала $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ в интервале температур 210—130 К. При низких температурах для этих солей характерно парамагнитное поведение с основным вкладом от M^{2+} . ЭПР сигнал соли с диамагнитным катионом Cd^{2+} сильно сужается с понижением температуры вплоть до 4 К. Наряду с небольшой температурой Вейса (–0.4 К) это указывает на магнитную изоляцию анион-радикалов $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ [1].

Литература

[1] Конарев, Д.В., Любовская, Р.Н. Магнитные свойства солей фуллеренов с катионами *d*- и *f*-металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Eu^{2+} и Cd^{2+}). Особенности взаимодействия $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ с катионами металлов. Известия РАН, сер. хим., (2008), в печати.

FERROMAGNETIC RESONANCE AND MAGNETORESISTANCE IN ADVANCED MATERIALS, COMBINING MAGNETISM AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY

Morgunov R.B.¹, Tanimoto Y.², Kazakova O.³, Dmitriev A.I.¹

¹ Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka, Russia, 142432,
Academician Semenov N.N. avenue, 1, morgunov20072007@yandex.ru

² Hiroshima University, Graduated School of Science, Higashi Hiroshima,
Japan, 739-8526, 1-3-2 Kagamiyama, tanimoto@sci.hiroshima-u.ac.jp

³ National Physical Laboratory, Teddington, United Kingdom,
TW11 0LW, olga.kazakova@npl.co.uk

The microwave absorption in Mn-implanted Ge thin films with the dopant concentration of 2, 4 and 8 % has been investigated [1–3]. At high temperatures ($T = 220\text{--}290$ K) resonant peaks correspond to the electron spin resonance (ESR) in ferromagnetic Ge_3Mn_5 clusters. On the other hand, the low temperature ($T = 5\text{--}60$ K) ESR can be interpreted as arising from spin wave excitations and obeying the dispersion law, $H_{\text{res}} \propto n^{2/3}$ (fig. 1). The appearance of ESR at low temperatures indicates the presence of long-ranged spin states and the cooperative magnetic response originating from spin ordering in the whole system.

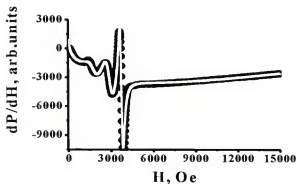


Fig. 1. ESR spectra of the Ge:Mn film at $T = 60$ K. The solid line is an approximation by the sum of four Lorentz line and MR background.

We show that the magnetoresistant (MR) background contains two components: a positive classic Lorentzian MR and negative one arising from the Zeeman splitting of localized carriers at the Fermi level tail (fig. 1). The orientation dependence of both MR components corresponds to a superposition of the isotropic part of the MR due to Zeeman splitting of the charge carrier's states and its anisotropic part caused by dimensional limitations in the thin film. The analysis of the MR background allows calculating the phase relaxation length of charge carriers that is varied in the range 70–350 nm as the temperature decreases from 300 to 4 K. Since this length exceeds significantly the cluster size, all observed features of the MR are 'cluster-independent' and can be related to charge carriers in the Ge matrix. The orientation dependence of the resonant field reveals a very good agreement between the experimental results and the proposed model. Additionally, analysis of magnetic ESR phenomena in Ge:Mn thin films and nanowires implies dimensional limitations on the effect of spin-dependent scattering in the Ge:Mn system.

References

- [1] R. Morgunov et al., Electron spin resonance and microwave magnetoresistance in Ge:Mn thin films, *Phys. Rev. B*, (in press).
- [2] R. Morgunov et al., *Sci. Technol. Adv. Mater.*, (2008), **9**, 024207-024211, (in press).
- [3] Morgunov R.B. et al., Microwave magnetoresistance and electron spin resonance in thin films and nanowires Ge:Mn, *JETP (Rus)*, (2008), **133**, 6, (in press).

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) С БИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)- И БИС(БЕНЗОТРИАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНАМИ

*Лидер Е.В.¹, Пересыпкина Е.В.¹, Икорский В.Н.², Sanchiz J.³, Смоленцев А.И.¹,
Лавренова Л.Г.^{1,4}*

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
Россия, 630090 просп. Акад. Лаврентьева, 3, e-mail: lisalider@ngs.ru

² Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск,
Россия, 630090, ул. Институтская, 3а

³ Universidad de La Laguna, La Laguna, Canaries, Spain

⁴ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия, 630090, ул. Пирогова, 2

Бис(пиразол-1-ил)- и бис(бензотриазол-1-ил)метаны являются перспективными лигандами для синтеза магнитно-активных координационных соединений. Интерес к этим лигандам, а также комплексам на их основе вызван и тем, что они проявляют биологическую активность широкого спектра действия. Кроме того, полученные на основе оптически активных пиразолов бис(пиразол-1-ил)метаны являются хиральными катализаторами.

Данная работа посвящена синтезу и изучению новых соединений меди (II) с бис(пиразол-1-ил)метаном (L¹), бис(3,5-диметил-4-бромопиразол-1-ил)метаном (L²), бис(3,5-диметил-4-иодопиразол-1-ил)метаном (L³) и бис(бензотриазол-1-ил)метаном (L⁴) состава: Cu₂(L¹)₂Br₄ (I), Cu₂(L²)₂Cl₄ (II), Cu(L³)(NO₃)₂ (IIIa), Cu(L³)(H₂O)(NO₃)₂·2H₂O (IIIb), [Cu(L³)₂(H₂O)][Cu(L³)₂Cl][CuCl₄] (IV), [Cu₂(L⁴)₂(μ-Br)₂Br₂]_n (V), [Cu(L⁴)(NO₃)₂]_n (VI), [[Cu₂(L⁴)₂(H₂O)₈](ClO₄)₆]_n (VII), [[Cu₂(L⁴)₂(H₂O)₈](BF₄)₆]_n (VIII). Соединения изучены с помощью метода статической магнитной восприимчивости, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов.

Методом РСА определены молекулярные и кристаллические структуры органических лигандов L², L³ и L⁴, а также комплексов II—VIII. L² и L³ во всех соединениях координируются к меди(II) по бидентатно-циклическому типу, координационный полиэдр атомов меди в комплексах — искаженный октаэдр. В состав соединения IV входят ионы меди в разных степенях окисления — два комплексных катиона, содержащие ион Cu²⁺, и комплексный анион CuCl₄²⁻, содержащий ион Cu⁺. Показано, что во всех случаях L⁴ координируется к атомам меди по бидентатно-мостиковому типу атомами N(3), N(3') триазольных циклов с образованием соединений со слоистой структурой. Координационные полиэдры атомов меди — искаженная тригональная бипирамида. Слои образуются как за счет образования мостиков бис(бензотриазол-1-ил)метана (V—VIII), так и за счет мостиковой функции бромид- (V) и нитрат- (VI) ионов.

Изучена зависимость эффективного магнитного момента соединений I—II и V—VIII от температуры в диапазоне 2—300 К. Соединение I, в котором наблюдаются ферромагнитные обменные взаимодействия внутри цепей, претерпевает переход в антиферромагнитное состояние со слабым ферромагнетизмом. В комплексе II доминируют обменные взаимодействия антиферромагнитного характера. Показано, что в соединениях V, VI наблюдаются антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами меди (II), величины J равны -10,6 см⁻¹ и -0,33 см⁻¹ соответственно. Значения μ_{эфф} комплексов VII и VIII практически постоянны во всем диапазоне температур. По-видимому, это связано с тем, что ионы меди разделены длинными лигандными мостиками.

ВЛИЯНИЕ СВЕТА НА ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В МОНОКРИСТАЛЛАХ НА ОНОВЕ ТРИС(ОКСАЛАТО)ХРОМАТА (III) СПИРОПИРАНА

Муценко Ф.Б., Моргунов Р.Б., Алдошин С.М., Юрьева Е.А., Шилов Г.В.

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия, e-mail: morgunov2005@yandex.ru

Актуальной проблемой кристаллохимической инженерии является получение материалов, магнитными свойствами которых можно управлять с помощью света. Одна из идей реализации таких структур заключается в совмещении в одной кристаллической решетке фотохромных молекул и магнитных комплексов переходных металлов.

В работе исследовано влияние освещения УФ светом на соль $SP_3Cr(C_2O_4)_3$, где SP — 1-изопропил-3,3,5',6'-тетраметилспиро[индолин-2,2'-[2H]пирано[3,2-b]пиридиний] катион. Получены зависимости магнитного момента от температуры и магнитного поля до и после освещения и зависимости спектров ЭПР от температуры и ориентации кристалла до и после освещения. Угловая зависимость спектра ЭПР соответствует октаэдрическому окружению ионов Cr^{3+} с параметрами расщепления в кристаллическом поле $D = 0.620 \text{ см}^{-1}$, $E = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$.

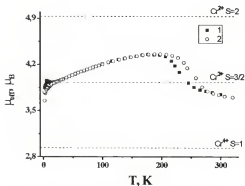


Рис. 1. Зависимости эффективного магнитного момента от температуры до (1) и после облучения (2) УФ светом.

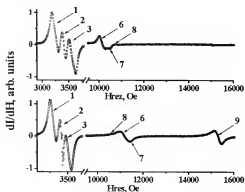


Рис. 2. Спектр ЭПР до облучения (верхний) и после облучения (нижний).

Зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} от температуры (рис. 1) в исходном и в облучённом образцах практически идентичны и близки к значению $\mu_{\text{eff}} = 3,9 \text{ мБ}$, характерного для парамагнитных частиц со спином $3/2$, что согласуется с результатами аппроксимации полевой зависимости. Такими частицами являются ионы Cr^{3+} .

После освещения кристалла УФ светом в спектре ЭПР появляется дополнительная линия с $H_{\text{res}} = 15\,300 \text{ Ое}$ (рис. 2), возникающая под действием УФ облучения. Таким образом, обнаружено влияние УФ света на эффективный магнитный момент и спектры ЭПР в кристаллах $SP_3Cr(C_2O_4)_3$. Помимо ионов Cr^{3+} со спином $3/2$, в облучённом образце могут присутствовать частицы с другим спином. Наиболее вероятно, что под действием света происходит образование радиационных дефектов, содержащих ионы Cr^{2+} и Cr^{4+} .

СПИН-СЕЛЕКТИВНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КАЛЬЦИТА

Садыков С.А., Осипов А.А., Анфилогов В.Н.

Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, Россия 456317, г. Миасс, Челябинская обл.,
sadykov@mineralogy.ru

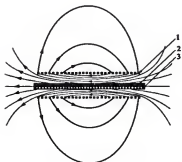


Рис. 1.

Изменение изотопного состава углерода произошло во время образования кальцита в реакции $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}\uparrow$. Образец водной суспензии гидроксида кальция наносился на стеклянную пластинку, которая затем помещалась в катушку с электрическим полем. Образование кальцита происходило в течение 500—700 часов. Отношение изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ определялось через каждые 5 мм, параллельно линиям магнитной напряженности (рис. 1).

Результаты двух экспериментов с различной напряженностью магнитного поля представлены на рис. 2. На рисунке также представлено

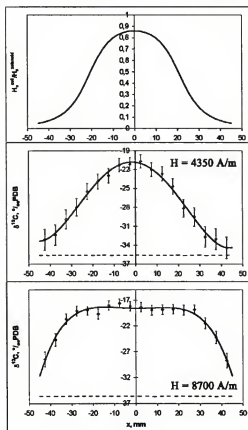


Рис. 2.

лено распределение напряженности магнитного поля в катушке с током, в относительных единицах вдоль оси соленоида (H_x^{sol} — интенсивность магнитного поля в катушке, а H_x^{solenoid} — напряженность магнитного поля в идеальном соленоиде при некоторой силе тока в катушке). Ниже распределения магнитного поля на рис.2 представлено распределение стабильных изотопов углерода вдоль оси катушки при двух значениях напряженности магнитного поля. Штрих пунктирной линией на рис. 2 приведено значение изотопных отношений углерода на контрольных пластинках. Максимум обогащения изотопом ^{13}C приходится на середину катушки, там напряженность магнитного поля наибольшая. В этой области обогащение тяжёлым изотопом углерода больше 14 ‰, при сравнении с изотопным составом углерода в кальците образовавшемся в контрольном опыте.

Таким образом, магнитное поле стимулирует спин-селективную химическую реакцию при образовании кальцита из гидроксида кальция и атмосферного углекислого газа.

ПОЛИАДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ С 2,6-БИС(5-ТРИФТОРМЕТИЛПИРАЗОЛ-3-ИЛ)ПИРИДИНОМ

Хмара Е.Ф.¹, Чижов Д.Л.¹, Филякова В.И.¹, Русинов Г.Л.¹, Чарушин В.Н.¹,
Сидоров А.А.², Кискин М.А.², Александров Г.Г.², Еременко И.Л.²

¹ Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия, 620041, г. Екатеринбург, ГСП-147, ул. С. Ковалевской, 22, E-mail: cfkhmara@ios.uran.ru

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31

Химия полиадерных соединений является одной из наиболее интенсивно развивающихся областей координационной и элементоорганической химии. Парамагнитные комплексы представляются перспективными объектами для поиска новых магнитных материалов — молекулярных магнетиков.

В настоящей работе структурно охарактеризованы полиадерные комплексы Zn(II), Cu(II), Pd(II), Ni(II), синтезированные взаимодействием 2,6-бис(5-трифторметилпиразол-3-ил)пиридина (H_2L) с пивалатами соответствующих металлов.

Структурообразующие свойства рассматриваемого лиганда нетривиальны и разнообразны в полученных комплексах.

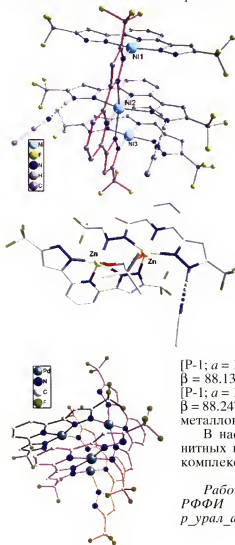
В комплексе $[Ni_3L_3(H_2L)] \cdot 4MeCN$ [$P 2_1/n$; $a = 16.0669$, $b = 17.8690$, $c = 24.1445$; $\beta = 98.7090$; $Z = 4$], три иона никеля координируют четыре молекулы лиганда, три из которых выступают как дианионные лиганды. Центральный атом никеля проявляет искаженную октаэдрическую координацию, а два других — плоскостную.

В комплексе $[Zn_2(Piv)(L)(LH)] \cdot MeCN$ [$P 2_1/n$; $a = 14.233$, $b = 26.828$, $c = 10.710$; $\beta = 92.275$; $Z = 4$] связывание металлических центров происходит, в том числе с помощью карбоксилатного мостика от пивалатного остатка.

Комплексы палладия $[Pd_4L_3 \cdot 3MeCN]$ [$P-1$; $a = 13.6859$, $b = 13.8513$, $c = 18.5764$; $\alpha = 80.5550$, $\beta = 88.139$, $\gamma = 66.634$; $Z = 2$] и меди $[Cu_4L_3 \cdot 3MeCN]$ [$P-1$; $a = 13.6991$, $b = 13.8838$, $c = 18.7592$; $\alpha = 80.4780$, $\beta = 88.2470$, $\gamma = 66.8730$; $Z = 2$] изоструктурны. Ионы металлов имеют плоскостную координацию.

В настоящее время ведутся исследования магнитных и электрохимических свойств полученных комплексов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 08-03-90717моб_ст, 07-03-96113 р_урал_а, НШ-3758.2008.3.



МАГНИТНО-СТРУКТУРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В РЯДУ НОВЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) С ТРИДЕНТАТНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

Бурлов А.С.¹, Николаевский С.А.¹, Коцценко Ю.В.¹, Богомяков А.С.²,
Власенко В.Г.², Васильченко И.С.¹, Гарновский Д.А.⁴, Ураев А.И.¹,
Диваева Л.Н.¹, Сенникова Е.В.¹, Гарновский А.Д.¹

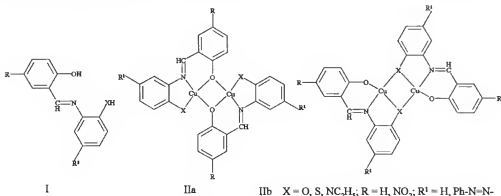
¹ НИИ Физической и органической химии Южного Федерального Университета,
Ростов-на-Дону, Россия, 344090, пр. Стачки 194/2 gam@ipoc.rgu.ru

² Международный томографический центр Сибирского отделения РАН, Новосибирск

³ НИИ Физики Южного Федерального Университета, Ростов-на-Дону

⁴ Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону

В продолжение работ по направленному синтезу хелатирующих лигандных систем и металлокомплексов на их основе, получены новые тридентатные азометины 5-фенил-азосалицилового альдегида **I**. Азометиновые производные, имеющие периферийный азобензольный хромофор, представляют особый интерес как потенциальные лиганды для получения комплексов, проявляющих фотоиницируемый «кроссовер»-эффект и фотохромизм, обменные магнитные взаимодействия.



Строение азометинов **I** изучено методами ИК-, ЯМР ¹H спектроскопии. Локальное атомное окружение атомов металла в хелатах **II** исследовано методом рентгеновской спектроскопии поглощения.

Температурные магнетохимические исследования медных комплексов **II** в интервале 2-300 К показали, что в зависимости от заместителя X наблюдается различный характер обменного взаимодействия: при $\text{X}=\text{S}$ — ферромагнитный, а при $\text{X}=\text{O}, \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$ — антиферромагнитный.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала ВШ (2006-2008) (грант РНП 2.1.1.1875), программы Президиума РАН (проект «Молекулярный дизайн магнитоактивных веществ и материалов (молекулярных магнетиков), грантов РФФИ (08-03-00154, 08-03-00223, 07-03-00710).

II Russian-Japanese Workshop

**«Open Shell Compounds
and Molecular Spin Devices»**

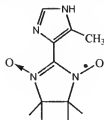
NEW TYPE OF CHEMICAL SENSORS

Victor Ovcharenko, Elena Fursova, Elena Gorelik

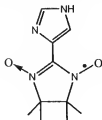
International Tomography Center, 3a, Institutskaya Str., Novosibirsk 630090, Russia

E-mail: Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru

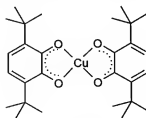
We developed methods of synthesis of 2-imidazoline nitroxides containing imidazol-4-yl substituents in the side chain (Fur-135 and Fur-176) and a series of their heterospin metal complexes [1, 2]. A specific feature inherent in Fur-135 and Fur-176 is their abnormally high solubility in aqueous solutions. These facts prompted us to study the in-principle possibility of using these nitroxides as contrast agents for magnetic resonance imaging (MRI). We found that an intrinsic feature of Fur-135 and Fur-176 is their extraordinary kinetic stability both in aqueous solutions and when these solutions are administered to a living organism. These nitroxides are low-toxic and can accumulate in pathological foci. These compounds are valuable examples of uncharged organic paramagnets that can serve as *efficient contrast agents for MRI of living organisms* [3, 4].



Fur-135



Fur-176



Cu(SQ)₂

X-ray and magnetochemical studies of a series of mixed-ligand compounds based on *bis*(3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzosemiquinonato) copper(II) [Cu(SQ)₂] and extra ligands revealed that an extra ligand coordinated to the metal atom produces a dramatic effect on the magnetic properties of the complex. Quantum chemical analysis of magnetostructural correlations showed that the energy of the antiferromagnetic exchange interaction between the odd electrons of the SQ ligands in the Cu(SQ)₂ matrix is extremely sensitive both to structural distortions of the coordination unit and to the nature of the extra ligand. The Cu(SQ)₂ matrix that coordinates a definite ligand actually functions as a *nearest environment sensor*, for which variation of the ferro- to antiferromagnetic exchange ratio in the Cu(SQ)₂ matrix acts as a quantum device [5].

References

- [1] Fursova, E.; Romanenko, G.; Ikorskii, V.; Ovcharenko, V. *Polyhedron* (2003), **22**, 1957.
- [2] Fursova, E.Yu.; Ovcharenko, V.I.; Romanenko, G.V.; Tretyakov, E.V. *Tetrahedron Letters* 2003, **44**, 6397–6399 and (2005), **46**, 3599.
- [3] Ovcharenko, V.I.; Fursova, E.Yu.; Tolstikova, T.G.; Sorokina, K.N.; Letyagin, A.Yu.; Savelov A.A. *Doklady Chemistry*, (2005), **404**, Part 1, 171.
- [4] Savelov, A.A.; Kokorin, D.A.; Fursova, E.Yu.; Ovcharenko, V.I. *Doklady Chemistry*, (2007), **416**, Part 2, 241.
- [5] Ovcharenko, V.I.; Gorelik, E.V.; Fokin, S.V.; Romanenko, G.V.; Ikorskii, V.N.; Krashilina, A.V.; Cherkasov, V.K.; Abakumov, G.A. *JACS*, (2007), **129**, 10512.

The research was supported by RFBR (06-03-32157, 08-03-00038, 06-03-32742), CRDF (grant RUE1-2839-NO-06), NSH 1213.2008.3, SC No. 11 (with IBMC RAMS) and SB RAS.

IMPLEMENTATION OF MOLECULAR-SPIN QUANTUM COMPUTERS BY PULSED ELECTRON MULTIPLE RESONANCE TECHNIQUE

Kazunobu Sato,^{1,7} Shigeaki Nakazawa,^{1,7} Shinsuke Nishida,^{1,7} Tomoaki Ise,^{1,7}
Robabeh Rahimi,² Kazuo Toyota,^{1,7} Daisuke Shiomi,^{1,7} Yasushi Morita,^{3,7}
Masahiro Kitagawa,^{4,7} Mikio Nakahara,² Hideyuki Hara,⁵
Patrick Carl,⁶ Peter Höfer,⁶ and Takeji Takui^{1,7}

¹ Graduate School of Science, Osaka City University, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585, Japan;

² Faculty of Science and Engineering, Kinki University, Higashi-Osaka 577-8502, Japan;

³ Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan;

⁴ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan;

⁵ Bruker Biospin K.K., Japan; ⁶ Bruker Biospin GmbH, Germany; ⁷ CREST, JST, Japan

Recently, quantum information science (QIS) based on quantum information processing (QIP) and quantum computation (QC) has attracted much attention in modern science and technology. Challenges to realize QIP and QC rapidly evolve the use of various quantum systems. Particularly, implementation of quantum algorithms by pulsed NMR techniques has garnered attention, indicating the potentialities of pulsed magnetic resonance techniques in the QIS. We have applied pulsed electron-nuclear double resonance (ENDOR) techniques to electron and nuclear spins in stable molecular-spin ensemble systems to implement QC/QIP in solid [1–5]. The ENDOR-QC technique has enabled us to establish the quantum entanglement between electron and nuclear-spin quantum bits (qubits) in molecular frames. In the ENDOR-QC experiments, we have applied the time-proportional phase increment (TPPI) method [6] to stable organic radicals diluted in single crystals in order to verify the generation of the entangled spin states. The establishment of the entangled spin states in the QC-experiments will be discussed from the viewpoint of spectroscopic zero- or double-quantum coherence. We have also carried out the interconversion between the entangled spin states by using selective excitation pulses as quantum operations. Four-periodicity originating from the spinor property in an electron spin-1/2 qubit was explicitly observed for the first time as well as the spinor property due to a nuclear spin-1/2 qubit. The four-periodicity does not appear in usual magnetic resonance experiments because of the inheritance of the quantum phase property. This work has shown that interferometric experiments for at least a two-spin system enable us to directly observe the spinor periodicity. The quantum spin manipulation of two electron spin-qubit systems has not been realized yet. The spin manipulation of the electron-electron exchange coupled system is a challenging issue to achieve real scalable QCs in QC/QIP experiments on matter qubits. In this study, a novel pulsed electron-electron double resonance (ELDOR) technique is also focused to handle a multiple electron spin-qubit system such as weakly-exchange-coupled organic biradicals for prototypical QC/QIP. We have for the first time demonstrated the phase control of microwave pulses by the TPPI technique for the electron spin by using the new ELDOR technique with coherent dual frequencies (coherent-dual ELDOR) toward ELDOR-QC. We will also discuss the potentialities of the new pulsed ELDOR technique, as applicable to spectroscopic targets.

References

- [1] M. Mehring, J. Mende, and W. Scherer, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 153001 (2003).
- [2] M. Mehring, W. Scherer, and A. Weidinger, *ibid.*, **93**, 206603 (2004).
- [3] W. Scherer and M. Mehring, *J. Chem. Phys.*, **128**, 052305 (2008).
- [4] R. Rahimi, K. Sato, T. Takui et al., *Int. J. Quantum Inf.*, **3**, 197 (2005).
- [5] K. Sato, R. Rahimi, T. Takui et al., *Physica E*, **40**, 363 (2007).
- [6] P. Höfer, *Appl. Magn. Reson.*, **375**, 11 (1996).

THE FIRST FEW STEPS TO IMPLEMENTATION OF SCALABLE MOLECULAR-SPIN BASED QUANTUM COMPUTERS/QUANTUM INFORMATION PROCESSING: MOLECULAR DESIGNS AND PULSED ELECTRON MAGNETIC RESONANCE SPIN TECHNOLOGY

Kazunobu Sato,^{1,7} Shigeaki Nakazawa,^{1,7} Shinsuke Nishida,^{1,7} Tomoaki Ise,^{1,7}
Nobuaki Mori,^{1,7} Robabeh Rahimi,² Yumi Yakiyama,³ Kazuo Toyota,^{1,7}
Daisuke Shiomi,^{1,7} Yasushi Morita,^{3,7} Masahiro Kitagawa,^{4,7} Mikio Nakahara,²
Hideyuki Hara,⁵ Patrick Carl,⁶ Peter Höfer,⁶ and Takeji Takui^{1,7}

¹ Graduate School of Science, Osaka City University, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585, Japan;

² Faculty of Science and Engineering, Kinki University, Higashi-Osaka 577-8502, Japan;

³ Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan;

⁴ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan;

⁵ Bruker Biospin K.K., Japan; ⁶ Bruker Biospin GmbH, Germany; ⁷ CREST, JST, Japan

The last decade has witnessed that the implementation of Quantum Computers (QCs) and Quantum Information Processing Systems (QIPs) has been the focus of contemporary issues in science and technology. Recently, the physical realization of any QCs/QIPs serves not only to give testing grounds for various theoretical proposals of QC/QIP, but also to break through any difficulties for implementing QCs and QIPs in terms of spin technology.

Pulsed electron multiple resonance spectroscopy such as ENDOR and coherent-dual ELDOR techniques has been applied to an ensemble of one electron spin-qubit with one nuclear spin-1/2 [1–5] and that of weakly exchange-coupled molecular-spin biradical systems [6], respectively. In the latter, two nitroxide radicals interact in order to implement quantum gate operations of two electron spin-qubits in the molecular frame. The use of such weak exchange-coupling systems for QC operations is due to the underlying restrictions of currently available pulse-based microwave spin technology. In order to implement real QCs/QIPs, the scalability of electron-spin qubits in ensemble physical systems is crucial. In this work, we have proposed approaches to the scalable increase in the electron spin-qubit for molecular-spin QCs/QIPs. There have been two major approaches to the goal. One is to use DNA backbones incorporating molecular electron spin-qubits in a periodic manner of one or two dimension. The other is to exploit transition-metal ionic open-shell chemical entities with nonequivalent g-tensors in one- or two-dimensional manner [7]. Both 1D approaches are underlain by Lloyd's theoretical proposal in 1995. The 2D approaches have neither been fully disclosed from the theoretical side. Molecular designs will be discussed in a strategic manner, exemplifying synthesized electron qubits chemical entities.

The molecular designs have been underlain by the possible manipulation of multi-electron spin-qubits for quantum operations. Quantum algorithms have been tested from the experimental side by highly sophisticated pulsed NMR paradigm. In this context, manipulation spin technology for electron spin-qubits has been immature. Recently, we have implemented coherent-dual ELDOR techniques for handling only two electron spin-qubits both in solution and solid. Time proportional phase increment method has been introduced for identifying entangled spin-qubit states [7]. Advanced microwave spin manipulation technology is also discussed.

References

- [1] M. Mehring, J. Mende, and W. Scherer, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 153001 (2003).
- [2] M. Mehring, W. Scherer, and A. Weidinger, *ibid.*, **93**, 206603 (2004).
- [3] W. Scherer and M. Mehring, *J. Chem. Phys.*, **128**, 052305 (2008).
- [4] R. Rahimi, K. Sato, T. Takui *et al.*, *Int. J. Quantum Inf.*, **3**, 197 (2005).
- [5] K. Sato, R. Rahimi, T. Takui *et al.*, *Physica E*, **40**, 363 (2007).
- [6] (a) S. Nakazawa, K. Sato, Y. Morita, T. Takui *et al.*, submitted. (b) Y. Morita, Y. Yakiyama, T. Takui *et al.*, submitted.
- [7] P. Höfer, *Appl. Magn. Reson.*, **375**, 11 (1996).

DESIGNS AND SYNTHETIC STRATEGIES FOR NOVEL BIRADICAL
SYSTEMS: REDOX-BASED SPIN DIVERSITY
IN A 6-OXOPHENALENOX YL-BASED BIRADICAL
AND g-ENGINEERING FOR MOLECULAR-SPIN QUANTUM COMPUTING

*Shinsuke Nishida,^{1,4} Tomoaki Ise,^{1,4} Tomohiro Yoshino,¹ Shigeaki Nakazawa,^{1,4}
Nobuyuki Mori,^{1,4} Kazunobu Sato,^{1,4} Kazuo Toyota,^{1,4} Daisuke Shiomi,^{1,4}
Yasushi Morita,^{2,4} Masahiro Kitagawa,^{3,4} Takeji Takui^{1,4}*

¹ Graduate School of Science, Osaka City University, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585, Japan;

² Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan;

³ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Osaka 560-0043, Japan;

⁴ CREST-JST

Stable organic neutral biradicals have played a key role in molecule-based magnetism and started to garner attention for implementation of quantum computing/quantum information processing (QC/QIP) [1]. This is because biradicals themselves are minimum units for the possible control in intramolecular spin-spin interactions. We have studied a 6-oxophenalenoxyl neutral radical (6OPO), which is a phenalenyl-based stable open-shell system featuring an extensively spin-delocalized nature and a high redox activity [2]. 6OPO shows a remarkable change in the spin density distribution depending on the redox states, being termed as *Redox-Based Spin Diversity* [3]. We have designed a novel spin-delocalized biradical based on 6OPO and generated the neutral biradical and the biradical tetraanion in degassed solutions. The frozen-solution ESR studies have showed a marked difference in spin—spin interactions between these biradicals, illustrating that the biradicals have a new type of *Redx-Based Spin Diversity*.

In terms of molecular designs of radical qubits for QC/QIP, currently available microwave spin technology requires “new” types of polyradicals in which electron spins are weakly exchange-coupled and characterized by nonequivalent *g*-tensors at the radical sites. However, a strategy of the molecular design for stable biradicals reported so far is underlain by control or establishment of sizable exchange interactions. Thus, we have designed and synthesized novel organic biradicals with extremely weak exchange-coupling by truncating π -conjugation. We have utilized bisdurene, which possesses a perpendicular π -conjugation, as a bridge between radical moieties. The bisdurene bridge is capable of the occurrence of non-equivalent *g*-tensors at the radical sites. A class of weakly exchange-coupled biradicals has been utilized for the implementation of molecular spin-qubits for quantum operations in QC/QIP.

In this presentation, we will report our recent organic synthetic approaches to novel stable biradicals with exotic functionalities, focusing on redox-based spin diversity and quantum operations implemented in *g*-engineered biradical qubits.

References

- [1] (a) *Int. J. Quant. Info.* (2005), **3**, 197. (b) *Physica E* (2007), **40**, 363.
[2] Our recent phenalenyl chemistry: (a) *Nature Mater.* (2008), **7**, 48. (b) *Pure Appl. Chem.* (2008), **80**, 507. (c) *Angew. Chem. Int. Ed.* (2005), **44**, 7277.
[3] (a) *Org. Lett.* (2002), **4**, 1985. (b) *Polyhedron* (2004), **22**, 2209.

PHYSICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF BDA-TTP CONDUCTORS

Jun-ichi Yamada

Department of Material Science, Graduate School of Material Science, University of Hyogo,
3-2-1 Kouto, Kamigori-cho, Ako-gun, Hyogo 678-1297, Japan

We have found that the π -electron donor BDA-TTP can produce the ambient pressure superconductors β -(BDA-TTP)₂X (X = SbF₆, AsF₆, PF₆) and the pressure-induced superconductors β -(BDA-TTP)₂MX₄ (M = Fe, Ga; X = Cl, Br) and β -(BDA-TTP)₂X (X = I₃, IBr₂) (Table 1) [1]. In this paper, we first present the physical properties and crystal structures of β -(BDA-TTP)₂MCl₄ (M = Fe, Ga) because we found that the magnetoresistance (MR) measurement of the FeCl₄ salt shows an abrupt drop of MR around 5 T, whereas the MR of the non-magnetic GaCl₄ salt does not show such a phenomenon. We also revealed that the linear I₃⁻ and IBr₂⁻ anions give superconducting BDA-TTP salts with higher transition temperatures (T_c = 10.5 and 8.0 K) under hydrostatic and uniaxial pressures, respectively. These salts at ambient pressure exhibit semiconducting behavior, and their susceptibility obeys the one-dimensional antiferromagnetic Heisenberg model. There is therefore a possibility that BDA-TTP with other linear anions forms organic superconductors with high T_c 's. As the next topic, we describe the structure-property relationships of the BDA-TTP salts with the AuBr₂⁻, ICl₂⁻, [(IBr₂)_{0.5}(BrCl)_{0.5}]⁻ and Au(CN)₂⁻ anions.

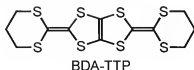


Table 1. BDA-TTP Superconductors

	T_c /K ^a	P_c /kbar ^b
β -(BDA-TTP) ₂ SbF ₆	6.9—7.5	0
β -(BDA-TTP) ₂ AsF ₆	5.8—5.9	0
β -(BDA-TTP) ₂ PF ₆	5.9	0
β -(BDA-TTP) ₂ FeCl ₄	~2	6.3
β -(BDA-TTP) ₂ GaCl ₄	3.1	7.6
β -(BDA-TTP) ₂ FeBr ₄	1.1	~11
β -(BDA-TTP) ₂ GaBr ₄	0.6	~11
β -(BDA-TTP) ₂ I ₃	10.5	10
β -(BDA-TTP) ₂ IBr ₂	8.0	5.5, 6//c-axis ^c

^aThe onset of the superconducting transition temperature. ^bThe critical hydrostatic pressure unless otherwise noted. ^cThe critical uniaxial pressure paralleled to the crystallographic *c*-axis.

References

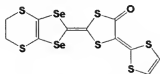
- [1] J. Yamada *et al.*, *Chem. Rev.*, **104**, 5057—5083 (2004); J. Yamada, *J. Mater. Chem. (Highlight)*, **14**, 2951—2953 (2004); J. Yamada *et al.*, *Chem. Commun.*, 1331—1333 (2006); T. Tokumoto *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 147602 (2008).

LARGE MAGNETORESISTANCE EFFECTS ON BENT DONOR MOLECULE-BASED ANTIFERROMAGNETIC METALS

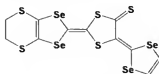
Toyonari Sugimoto

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University
toyonari@c.s.osakafu-u.ac.jp

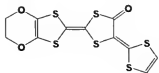
Normal metals and semiconductors involve spin-unpolarized conducting electrons, which carry only one internal freedom of charge among orbital, charge and spin of an electron. A conventional field effect transistor (FET) uses these conducting electrons and works by controlling the height of a barrier to electron flow in the channel with the barrier height and width tuned by an applied electric field. In contrast, conducting electrons involved in ferromagnetic metals and semiconductors are spin-polarized through interaction with localized spins in ferromagnetic ordering. The magnitude of spin polarization is strongly dependent on the magnitude of interaction between conducting electrons and localized spins. A new FET using the conducting electrons endowed with two internal freedoms of charge and spin, called "spin-FET" works by controlling the spin orientation of the conducting electrons in the channel with an effective magnetic field generated by a smaller applied electric field. The development of molecular-based spin-FET is very much expected, but to this end unprecedented ferromagnetic molecular metals and semiconductors are required. In order to realize such magnetic molecular conductors, we prepared charge-transfer (CT) salts of bent donor molecule, **EDT-DSDTFVO**, **EDT-DSDTFVSDS**, **EDO-TTFVO** and **EDO-TTFVODS** with magnetic FeX_4^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ions, which essentially exhibited metallic conductivities but antiferromagnetic ordering by contraries. The significant interactions between metallic π electrons and localized d spins of FeX_4^- ions in the CT salts of (EDT-DSDTFVO) $_2\text{FeCl}_4(\text{FeBr}_4)$ [1], (EDT-DSDTFVSDS) $_2\text{FeBr}_4$ [2, 3], (EDO-TTFVO) $_2\text{FeCl}_4$ [4] and (EDO-TTFVODS) $_2\text{FeBr}_4(\text{DCE})_{0.5}$ (DCE = 1,2-dichloroethane) [5] were evidenced by the observation of large magnetoresistance effects. Especially, in (EDT-DSDTFVSDS) $_2\text{FeBr}_4$ the magnetoresistance amounted to a remarkably large and negative value of -40% at $T = 0.6\text{ K}$ and $H = 5\text{ T}$, suggesting a very strong π — d interaction.



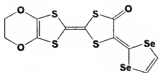
EDT-DSDTFVO



EDT-DSDTFVSDS



EDO-TTFVO



EDO-TTFVODS

References

- [1] *Inorg. Chem.* (2006), **45**, 5712—5714.
- [2] *J. Am. Chem. Soc.* (2006), **128**, 11746—11747.
- [3] *J. Phys. Soc. Jpn.* (2008), **77**, 014704—1—014704—7.
- [4] *J. Am. Chem. Soc.* (2005), **127**, 14166—14167.
- [5] *J. Am. Chem. Soc.* (2007), **129**, 12618—12619.

SPIN STATES IN HARD α -KERATINS: EPR AND SQUID STUDIES

Shvachko Yu.N.¹, Starichenko D.V.¹, Baytimirov D.M.^{1,2}, and Korolev A.V.¹

¹Institute of Metal Physics, Russian Academy of Sciences, Ural Division, Yekaterinburg 620219, Russia; E-mail: yurii.shvachko@imp.uran.ru.

²Ural State Technical University, Mira st., 19, A-203, Yekaterinburg 620002, Russia

Natural biopolymers such as wool, feather and hair have hierarchic supramolecular architecture. Approximately 90% of the mass of human hair consist of hard α -keratins with inclusions of compact ($\sim 0.05 \mu\text{m}^3$) melanin granules. The tetrameric keratin bundles (IF) are assembled in a form of hollow nanotubes with inner and outer diameters of ~ 7 and ~ 10 nm respectively [1, 2]. Till present their structure, polymorphism and physical properties are not clear. Keratin filaments are prospective building blocks for sophisticated biocompatible materials, ecologically friendly and easy for utilization.

Even though the classification of the radicals in proteins was completed [3] the strong paramagnetism of α -keratin associates at ambient conditions have not been reported until recent measurements [4, 5] and spin states in hard keratins are still poorly understood.

In the work we experimentally study magnetic properties (EPR, SQUID) of hard keratins in human hairs as well as keratin associates extracted from hair cortex. Strong paramagnetic response, χ_p , from cortex α -keratin filaments is detected and analyzed. For the samples with well resolved EPR spectra the lineshape resembling the one with axial anisotropy of g-factor was deconvoluted and analyzed in selectively. The components with minor contribution to magnetic susceptibility, ($H = 100 \div 200$ Oe, $g = 2,1(5)$ and ($H = 150 \div 800$ Oe, $g \sim 2.3(0)$ at 293K, were identified as attributed to cross-linking cystine residues. The broad EPR component with ($\Delta H \sim 10^2 \div 10^3$ Oe, $g = 2,1 \div 2,2$ gives major contribution, $I_{\text{EPR}} \sim 10^{20}$ spin/g, to the magnetic susceptibility, χ_p , measured by SQUID. The amplitude ratio of both components significantly changed with the temperature. The total paramagnetic response (SQUID) as well as EPR of hard keratins are sensitive to the structural transformations. Glass transformations, melting, shrinkage were distinguished on temperature dependences of EPR and SQUID parameters during dehydration and/or pyrolysis. Spin contribution to the static magnetic susceptibility gives an estimate of $\sim 10^2$ spin per a α -keratin dimer. We demonstrate that paramagnetism of hard keratin associates directly relates to their molecular architecture, i.e. to the filament assembly of α -keratins.

In our model due to cystine cross-linking the amino acid residues on neighbor filaments approach each other forming short contacts. Different donor/acceptor properties of charged and uncharged polar R-groups result in the charge-transfer forming the spin states. Arguments in favour of spin delocalization on a lateral interface of the filaments are presented.

References

- [1] Watts N.R., Jones L.N., Cheng N., Wall J.S., Parry D.A., Steven A.C., *J. Struct. Biol.*, (2002), 137, 109—118.
- [2] Popescu C., Hocker H., Hair -the most sophisticated biological composite material, *Chem.Soc.Rev.*, (2007), 36, 1282—1291.
- [3] Kaushin L.P., Pulatova M.N., Krivenko V.G., Free radicals and their transformations in irradiated proteins, M. Atomizdat, (1976), 300 p.
- [4] Shvachko Yu.N., Baytimirov D. M., Starichenko D.V., EPR in melano-protein fibers: paramagnetism of hard keratin, Book of abstracts of XI International Conf. "Modern development of magnetic resonance", Kazan, Aug. 15-20, (2004), 328—329.
- [5] Baitimirov D. R. , Starichenko D. V. , Pravishkina T. A. , Konev S. F., Shvachko Yu. N., Paramagnetism of melanoprotein fibres, *Fibre Chemistry*, (2007), 506—512.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ОКСОКАРБОКСИЛАТНЫХ КЛАСТЕРОВ СЕМЕЙСТВА Mn_{12} , СИНТЕЗ ФОТОХРОМНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОМАГНИТОВ

Ягубский Э.Б., Куц Л.А., Моргунов Р.Б.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Моск. обл., 142432 Россия, просп. Семенова, 1; E-mail: <yagubski@icp.ac.ru>

Дизайн молекулярных соединений, сочетающих два или более физических свойства, таких как проводимость, магнетизм, особые оптические свойства, является в настоящее время одним из наиболее активно развивающихся направлений в химии и физики новых материалов. Наличие разных функциональных блоков в одной молекуле открывает возможность управлять одним из свойств, воздействуя на другое внешними факторами. Для конструирования полифункциональных соединений обычно применяют комбинаторный подход, который заключается в сочетании в одной кристаллической решетке молекулярных строительных блоков, ответственных за разные свойства. Молекулярные наномagnиты (single-molecule magnets, SMMs), которые представляют принципиально новый класс магнитных материалов [1], привлекают большое внимание как возможные молекулярные строительные блоки для синтеза разного рода бифункциональных материалов [2, 3]. Наиболее обширный класс молекулярных наномagnитов составляют высокоспиновые кластеры семейства $[Mn_{12}O_{12}(RCOO)_{16}(H_2O)_4]$ ($Mn_{12}RCO_2$), которые способны окислять иодид-ион с образованием стабильных моно-, ди- и трианионов [4, 5]. Мы исследовали окисление иодидов фотохромных моонитрозильных катионных комплексов Ru кластерами $Mn_{12}RCO_2$ ($R = C_6H_5$, CH_2Cl , $CHCl_2$, C_6F_5) и получили анионные кластеры $(Mn_{12}RCO_2)^-$ с функциональными фотоактивными катионами. Изучение их магнитных свойств показало, что они сохраняют свойства SMMs. Сравнительное исследование методом ИК-спектроскопии молекулярного наномagnита $[RuNO(en)_2Cl]^+ [Mn_{12}O_{12}(RCO_2)_{16}(H_2O)_4]^{2-}$ до и после облучения светом с длиной волны 442 нм показало, что облучение приводит к возникновению долгоживущего метастабильного состояния (MS1).

Мы также изучили возможность применения кластеров $Mn_{12}RCO_2$ в качестве магнитных противоионов в синтезе электропроводящих катион-радикальных солей на основе органических π -доноров. Однако эти попытки оказались безуспешными. Было обнаружено, что в реакциях с участием этих кластеров и доноров (TTF и его производные, TTF, перилен) происходит восстановительная фрагментация кластеров Mn_{12} до кластеров Mn_6 , $Mn_6O_2(RCO_2)_{10}(L)_4$. Реакция между периленом и кластером $Mn_{12}CHCl_2CO_2$ сопровождается окислением донора до 3,10-периленхинона с последующим образованием полимерного пористого кластера, в структуре которого фрагменты $Mn_6O_2(CHCl_2CO_2)_{10}(H_2O)_2$ связаны перилениноновыми мостиками, а между полимерными цепочками располагаются нейтральные молекулы перилена.

Литература

- [1] Gatteschi D., Sessoli R., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., (2003), **42**, 268—297.
- [2] Ягубский Э.Б., Куц Л.А., Российские нанотехн., (2008), **3**, 84—100.
- [3] Hirada H., Miyasaka H., Nakata K. et al., Inorg. Chem., (2007), **46**, 9661—9671.
- [4] Christou G., Polyhedron, (2005), **24**, 2065—2075.
- [5] Bagai R., Christou G., Inorg. Chem., (2007), **46**, 10810—10818.

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-03-32433.

FIRST EXAMPLE OF REDOX-ISOMERISM PHENOMENON IN THE RARE EARTH METAL COMPLEX IN SOLUTION

Igor L. Fedushkin, Olga V. Maslova, Eugeny V. Baranov

G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, 603950, Tropinina str, 49, Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: igorfed@iomc.ras.ru

Metal-to-ligand intramolecular electron transfer is important stage in many catalytic reactions as well as in biochemical processes, e.g. photosynthesis. A reversible metal-to-ligand electron transfer which results in the formation of molecular species that differ in oxidation state of the metal and reduction state of the ligand is called the redox-isomerism phenomenon. Nowadays this phenomenon is well studied on the *ortho*-benzosemiquinone transition metal complexes. For instance, in the copper derivatives this process is induced by substitution of the spectator ligands bonded to the copper [1], whereas in cobalt [2] and rhodium [3] complexes this transformation can be induced by varying the temperature.

Here we report for the first time a temperature induced redox-isomerisation process in the rare earth metal complex in solution. The X-Ray crystallography showed that in the solid state the ytterbium complex $[(\text{dpp-BIAN})\text{YbBr}(\text{DME})]_2$ (**1**) ($\text{dpp-BIAN} = 1,2$ -bis[(2,6-diisopropyl-phenyl)imino]acenaphthene) consists of radical-anionic ligand bound to Yb(II) . With increase the temperature from 5 to 80 °C a solution of **1** in 1,2-dimethoxyethane reveals an extreme color change. At low temperature the electronic spectrum of **1** (Figure 1) exhibits an absorption at 685 nm, which indicates the presence in solution of dpp-BIAN dianionic species. Rising up the temperature leads to decrease the intensity of this absorption with simultaneous increase of the absorption at 520 nm, which corresponds to radical-anion of dpp-BIAN . In contrast, the samarium complex $[(\text{dpp-BIAN})\text{SmBr}(\text{DME})]_2$ (**2**) showed no dynamic in solution. In the solid state it consists of the dpp-BIAN dianion bound to Sm(III) .

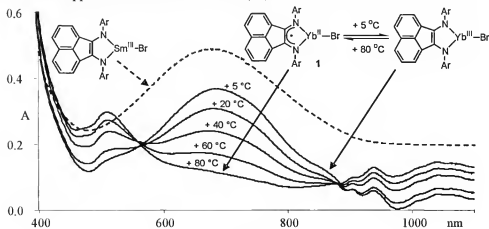


Figure 1

References

- [1] G.A. Abakumov, V.K. Cherkasov, A.V. Lobanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, (1982), **266**, 361—363.
- [2] R.M. Buchanan, C.G. Pierpont, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1980), **102**, 4951—4957.
- [3] G.A. Abakumov, V.I. Nevodchikov, V.K. Cherkasov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, (1984), **278**, 641—645.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research.

Cu(II) COMPLEXES WITH PYRAZOLYL-SUBSTITUTED NITRONYL AND IMINO NITROXIDES

Tretyakov E.V., Tolstikov S.E., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Ovcharenko V.I.

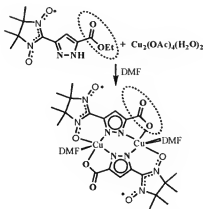
International Tomography Center, 3a ul. Institutskaya, 630090 Novosibirsk, Russian Federation;
e-mail: Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru

The reactions of **HL**¹ and **HL**³ with Cu(II) acetate lead to self-assembly of Cu₄(OH)₂(OAc)₄(DMF)₂(L¹)₂ and Cu₂(OAc)₂(H₂O)₂(L³)₂, respectively. Inside the polynuclear molecule, L performs the bridging cyclic tridentate function. The complexes differ in character of intramolecular exchange interactions. The magnetic behavior of Cu₄(OH)₂(OAc)₄(DMF)₂(L¹)₂ is dictated by the dominant antiferromagnetic exchange interactions, as confirmed by the results of quantum-chemical analysis of the exchange coupling channels. The magnetic properties of Cu₂(OAc)₂(H₂O)₂(L³)₂ reflect the competition between the antiferromagnetic and ferromagnetic contributions, of which the latter is due to the interaction of electrons in the Cu←N=C–N→O exchange channels.

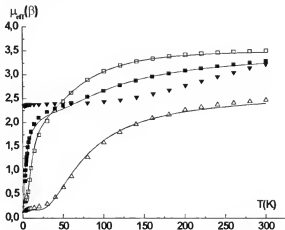


HL¹: R = H, X = N⁺–O[–]
HL²: R = CO₂Et, X = N⁺–O[–]
HL³: R = H, X = N
HL⁴: R = CO₂Et, X = N

The reaction of Cu(II) acetate with **HL**² or **HL**⁴ occurs with cleavage of the ester group, resulting in the formation of Cu₂(H₂O)₂(L⁶)₂·2DMF and Cu₂(DMF)₂(L⁷)₂ solid binuclear complexes, where L⁶ and L⁷ are the products of transformation of the starting nitroxides, which in the case of **HL**² occurs without affecting the free valence. This possibility should be taken into account in designing heterospin systems based on transition metal complexes with polyfunctional nitroxides.



Scheme of Cu₂(H₂O)₂(L⁶)₂·2DMF formation.



Dependences $\mu_{\text{eff}}(T)$ for Cu₄(OH)₂(OAc)₄(DMF)₂(L¹)₂ (▼), Cu₂(H₂O)₂(L⁶)₂·2DMF (□), Cu₂(OAc)₂(H₂O)₂(L³)₂ (■), Cu₂(DMF)₂(L⁷)₂ (△). Solid lines — theoretical curves.

This work was supported by RFBR (grants 06-03-32157, 08-03-00025, 08-03-00038), grant NSh-1213.2008.3, RAS and SB RAS.

LIGHT-INDUCED EXCITED SPIN STATE TRAPPING IN SPIN TRIADS OF BREATHING CRYSTALS $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$

*Matvey Fedin,¹ Victor Ovcharenko,¹ Edward Reijerse,² Wolfgang Lubitz,²
Elena Bagryanskaya¹*

¹ International Tomography Center SB RAS, Novosibirsk, 630090, Russia

² Max-Planck Institute for Bioinorganic Chemistry, Mülheim/Ruhr, 45470, Germany

We report on the first observation of a LIESST-like (Light-Induced Excited Spin State Trapping) effect in a fundamentally new type of system [1].

Apart from being an interesting photophysical phenomenon by itself, LIESST is one of the most promising effects for potential applications in molecular-level light-operated magnetic devices, because the multiplet state excited by light is metastable at sufficiently low temperatures. Up to date, LIESST has been observed on numerous compounds containing spin-crossover complexes of iron. In all these cases, including the exchange-coupled dinuclear complexes, LIESST is based on the spin-crossover nature of iron. We report the first example of a LIESST-like effect observed in a system of principally different type, which is an exchange cluster of copper(II) with two nitronyl nitroxides. It does not contain any "spin-crossover metals", and the conversion of the spin state occurs in the exchange-coupled spin triad.

The studied polymer-chain complex of composition $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ belongs to the family of so-called "breathing crystals" that have been extensively studied by us over the last few years [2]. Breathing crystals exhibit thermally-induced structural rearrangements accompanied by magnetic anomalies which are in many respects similar to a classical spin-crossover. During these reversible rearrangements the exchange interaction between copper (II) and the nitroxide spins in a spin triad changes by up to one order of magnitude due to the shortening or lengthening of inter-spin distances. This results in the spin state conversion between the weakly-coupled spin (WS) state and the strongly-coupled spin (SS) state.

We have found that this spin state conversion can also be induced by light and monitored by high-resolution (34 GHz) Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy. Irradiation with light at 7 K for 90 seconds ($\lambda = 900$ nm) results in an SS \rightarrow WS state conversion of up to ~80 %. After photo-excitation the spin triad slowly relaxes back to the SS state on a time scale of hours. However, if the sample is warmed up to 20 K for several minutes and then cooled back to 7 K, the EPR signal completely reverts to the initial unperturbed state. These observations are very similar to the LIESST effect observed previously on numerous spin-crossover compounds. The mechanism of the new effect is proposed and discussed. We have also succeeded to observe this LIESST-like effect on other compounds of the family $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. This shows the general manifestation of this phenomenon in breathing crystals and makes them interesting objects with a potential for applications in optically-operated molecular spin devices and magnetic data storage.

References

- [1] Fedin, M.; Ovcharenko, V.; Sagdeev, R.; Reijerse, E.; Lubitz, W.; Bagryanskaya, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2008), doi: 10.1002/anie.200801400.
- [2] a) Veber, S.; Fedin, M. et.al. *J. Amer. Chem. Soc.* (2008), **130**, 2444; b) Fedin, M. et.al. *Inorg. Chem.* (2007), **46**, 11405; *J. Phys. Chem. A* (2007), **111**, 4449; *J. Phys. Chem. A* (2006), **110**, 2315.

This work was supported by the AvH Foundation (M.F.), the Max Planck Society; the RFBR (06-03-32157, 08-03-00326) and the Council at the RF president (MK-60.2008.3).

ELECTRONIC STRUCTURE OF DIPHENYL NITROXIDE DERIVATIVE AS A MOLECULAR-SPIN BUS MODEL FOR THREE-QUBIT BASED QUANTUM OPERATIONS USING PULSED ESR/ENDOR TECHNIQUES

Tomohiro Yoshino,¹ Shinsuke Nishida,^{1,5} Nakazawa Shigeaki,^{1,5} Kazunobu Sato,^{1,5}
Robabeh Rahimi,² Kazuo Toyota,^{1,5} Daisuke Shiomi,^{1,5} Yasushi Morita,^{3,5}
Masahiro Kitagawa,^{4,5} and Takeji Takui^{1,5}

¹ Graduate School of Science, Osaka City University, Osaka 558-8585, Japan;

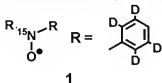
² Faculty of Science and Engineering, Kinki University, Higashi-Osaka 577-8502, Japan;

³ Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043, Japan;

⁴ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka 560-8531, Japan;

⁵ CREST, JST, Japan

Quantum computers which can give all the advantages of quantum information processing (QIP) and quantum computation (QC) have been the focus of the contemporary issues in quantum science. Recently, the generation and application of the quantum entanglements between molecular electron spin and nuclear spin-qubits have been demonstrated by using a pulse-based Electron-Nuclear-Double Resonance (ENDOR) technique at low temperature in a crystalline solid [1–3]. We have been studying molecular-spin bus systems for multi-spin-qubit quantum computing in both solution and solid by applying high-resolution ESR/ENDOR spectroscopy. We have proposed diphenyl nitroxide and its derivatives (DPNOs) as candidates for molecular-spin bus models in order to increase a number of nuclei as client qubits. In this work, we have focused on the experimental determination of all the hyperfine tensors of DPNOs such as **1** by single-crystal ENDOR measurements. For unequivocal identification of the proton hyperfine tensors and selective excitations by microwave pulses, we have synthesized deuterated DPNOs. Accurate magnetic tensor parameters of DPNO were determined by CW ¹H- and ¹⁵N-ENDOR spectroscopy in benzophenone-*d*₁₀ single crystals incorporating DPNOs at desired concentrations. We have compared the experimental parameters with the theoretical ones by DFT calculations using both Gaussian03 and ADF2006 software packages. We will discuss the electronic and molecular structures of the deuterated DPNO **1** as a candidate compound for the molecular-spin bus QC/QIP enabling us to make QC experiments. We will also discuss the possible implementation of operations for three-qubit-based quantum teleportation, exemplifying the feasibility of pulsed ENDOR spectroscopy for molecular-spin QC/QIP.



References

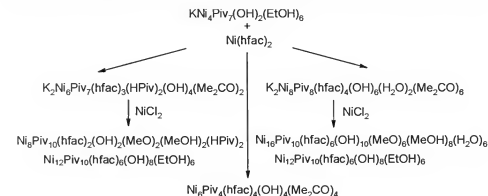
- [1] M. Mehring, J. Mende, and W. Scherer, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 153001 (2003).
- [2] R. Rahimi, K. Sato, K. Furukawa, K. Toyota, D. Shiomi, T. Nakamura, M. Kitagawa, and T. Takui, *Int. J. Quant. Info.*, **3**, 197 (2005).
- [3] K. Sato, R. Rahimi, N. Mori, S. Nishida, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Morita, A. Ueda, S. Suzuki, K. Furukawa, T. Nakamura, M. Kitagawa, K. Nakasuji, M. Nakahara, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, and T. Takui, *Physica E*, **40**, 363 (2007).

NEW SINGLE MOLECULE MAGNET BASED ON POLYNUCLEAR MIXED LIGAND Ni^{II} COMPLEXES WITH PIVALATE AND HEXAFLUOROACETYLACETONATE

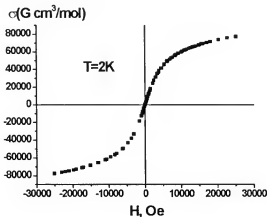
Kuznetsova O.V., Fursova E.Yu., Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S.

International Tomography Center, Russian Academy of Sciences, Institutskaya Str. 3A,
630090 Novosibirsk, Russian Federation; Fax: (383) 333 1399. E-mail: olya@tomo.nsc.ru

The reaction of chain polymer $\text{KNi}_4\text{Piv}_7(\text{OH})_2(\text{EtOH})_6$, where Piv is pivalate, with bis(hexafluoroacetylacetonate) $\text{Ni}(\text{II})$ gave rise to the first polynuclear mixed ligand complexes containing both Piv and hfac anions. For all compounds molecular and crystal structure was resolved and magnetic properties were investigated. All solids show tendency to ferromagnetic ordering by temperature decreasing. Below T_c (2.5 K), bulk magnetic ordering is inherent in the nature of $[\text{Ni}_8\text{Piv}_{10}(\text{hfac})_2(\text{OH})_2(\text{MeO})_2(\text{MeOH})_2(\text{HPiv})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ solid^[1].



σ vs H dependence for
 $\text{Ni}_8\text{Piv}_{10}(\text{hfac})_2(\text{OH})_2(\text{MeO})_2(\text{MeOH})_2(\text{HPiv})_2$



References

[1] Fursova E.Yu., Kuznetsova O.V., Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, (2008) (in press).

The research was supported by RFBR (08-03-00038, 08-03-00025, 06-03-32742), NSh 1213.2008.3, RAS, SB RAS and Bruker.

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ 1,2-ДИФОСФАЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЙ ЛИГАНД: СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

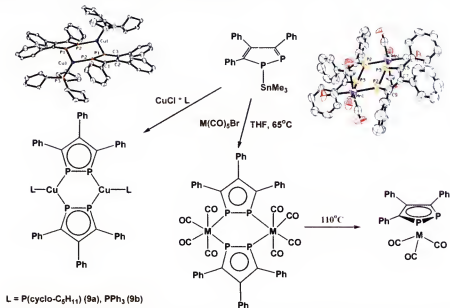
Милуков В.А.^а, Безкишко И.А.^а, Катаев А.В.^а, Синяшин О.Г.^а, Хей-Хоккинс Е.^б

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,
420088, ул. Ак. Арбузова, 8, Казань, Россия, e-mail: milukov@iofc.knc.ru

Институт неорганической химии, Университет Лейпциг, Йоханнесаллее, 29, Лейпциг, Германия

Фосфациклопентадиенид-анионы привлекают пристальный интерес как полифункциональные лиганды для конструирования полиметаллических комплексов и кластеров. Особый интерес вызывает 1,2-дифосфациклопентадиенид-анион, являющийся изоlobalным аналогом как циклопентадиенид- так и пиразолил-анионов, что предопределяет возможность реализации различных типов координации 1,2-дифосфациклопентадиенильного фрагмента с атомом металла.

Нами установлено, что взаимодействие 1,2-дифосфациклопентадиенид-аниона с комплексами меди (I) протекает исключительно с образованием биядерных комплексов с мостиковым типом координации 1,2-дифосфациклопентадиенильного лиганда. Образование биядерных комплексов имеет место и в случае карбониллов марганца и рения. При этом продукты с η^5 -типом координации 1,2-дифосфациклопентадиенид-аниона, являющиеся продуктами термодинамического контроля, могут быть получены в более жестких условиях при использовании некоординирующих растворителей.



Проведенное исследование магнитных свойств биядерных комплексов карбониллов марганца показало наличие антиферромагнитного взаимодействия между атомами металла, величина которого зависит от природы лиганда у атома марганца. В то же время, в комплексах никеля (II) наблюдается ферромагнитное взаимодействие.

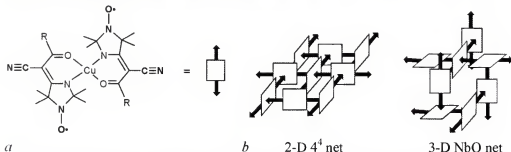
Данная работа выполнена при финансовой поддержке грантов Немецкого научно-исследовательского общества (DFG) и Российского фонда фундаментальных исследований.

CRYSTAL ENGINEERING OF COPPER-NITROXIDE BIS-CHELATES

Burdukov A.B.

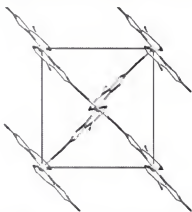
Nikolaev Institute of inorganic chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia, Lavernt'ev Av. 3,
lscc@che.nsk.su

Controllable spatial arrangement of molecular species is of crucial importance in design of molecular magnets. Application of coordination bonding to crystal engineering of solids is beneficial in essential predictability of the resulting intermolecular bonds. Despite of vast synthetic effort and diversity of examined building blocks, design of magnetically active solids yet remains a challenge. In the course of our studies in this field, we studied symmetrical bis-chelate copper complexes CuL_2^{R} derived from the nitrile-substituted 3-imidazoline nitroxide enaminoketones.



These square-planar molecules, possessing two sets of donor groups (nitroxide and nitrile) and two vacant coordination sites (Sketch, *a*), behave as planar four-connected tectons. Such tectons, in the simplest case, can arrange in the 2-D 4⁴ net or the 3-D NbO-type net (Sketch, *b*). On molecular level, these building blocks opt between intermolecular copper-nitroxide and copper-nitrile coordination, while on supramolecular level the 2-D and 3-D architectures compete.

Basic factors governing this behavior will be discussed in the lecture. The possibility of switching between the 2-D and 3-D structures will be demonstrated.



Fragments of the 2-D (left) and 3-D (right) structures of the copper-nitroxide bis-chelates.

SPIN-CENTER TRANSFER OF 1,6-DITHIAPYRENE-INCORPORATED 6-OXOPHENALENOXYL: ELECTRONIC-SPIN STRUCTURE OF NEUTRAL AND ZWITTERIONIC RADICAL STATES DETERMINED BY ENDOR/TRIPLE SPECTROSCOPIES

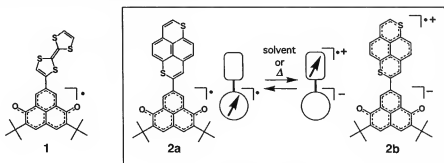
Azusa Yamanaka,¹ Yasushi Morita,¹ Shinsuke Nishida,^{1,2} Kazunobu Sato,² Takeji Takui,² Kazuhiro Nakasuji³

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan,

² Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka City University, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585, Japan,

³ Fukui University of Technology, Fukui, Fukui 910-8505, Japan

Design and synthesis of novel stable organic open-shell molecules are important issues for molecule-based functionality materials. We study stable neutral radicals based on phenalenyl system [1]. 6-Oxophenalenoxyl is an air-stable neutral radical and possesses an extensively spin-delocalized nature and a high electron-accepting ability [2]. By taking advantage of these features, we synthesized tetrathiafulvalene (TTF) incorporated 6-oxophenalenoxyl **1**, showing spin-center transfer depending on solvent or temperature and solvato-/thermochromism [3].



Recently, we have newly designed and synthesized 1,6-dithiapyrene (DTPY) derivative **2a**, in which DTPY itself possesses an extensive π -conjugation and an electron-donative ability similar to TTF. We have demonstrated that this system also shows spin-center transfer and solvato-/thermochromism phenomena. In this presentation, we report these dynamic phenomena and the electronic-spin structures of neutral radical state **2a** and zwitterionic radical state **2b** determined by ESR and ¹H-ENDOR/TRIPLE spectroscopies.

References

- [1] Recent works: (a) Morita, Y.; Suzuki, S.; Takui, T.; Nakasuji, K. et al. *Nature Mater.* (2008), 7, 48.
- [2] (a) Morita, Y.; Nishida, S.; Kawai, J.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Pure Appl. Chem.* (2008), 80, 507. (b) Morita, Y.; Takui, T.; Nakasuji, K. et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2000), 122, 4825.
- [3] Nishida, S.; Morita, Y.; Takui, T.; Nakasuji, K. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2005), 44, 7277.

REVERSIBLE SHINGLE CRYSTAL PHASE TRANSITION AND MAGNETIC PROPERTIES FOR 2-D CHIRAL FERRIMAGNET

Katsuya Inoue¹, Yusuke Yoshida¹ and Mohamedally Kurmoo²

¹ Department of Chemistry and Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8526

² Laboratoire de Chimie de Coordination Organique, CNRS-UMR7140, Université' Louis Pasteur, Institut Le Bel, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg Cedex 01, France

We report the structural and thermal, optical and magnetic properties of the *S*-enantiopure chiral layered magnetic network $[\text{Mn}(\text{S-pnH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ where *pn* = 1,2-diaminopropane. In addition to the common structural and magnetic features of its *S*-enantiopure congener, $[\text{Mn}(\text{R-pnH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$, consisting of a square-grid Mn—NC—Cr connections and a ferrimagnetic ground state ($T_c = 38$ K) in its low temperature phase (**RGN-LTP**), the former is found to survive two consecutive reversible single crystal-to-single crystal structural phase transitions at 310 (**RGN-LTP** to high temperature phase, **RGN-HTP**) and 360 K (**RGN-HTP** to dehydrated phase, **RGN-DP**) while preserving the same space-group $P 2_12_12_1$. The structure determinations of all its phases and some of the magnetic properties were all performed on one single crystal in each case. The first transition is a subtle change involving exchange of coordinating and non-coordinating water molecules and Mn bond with the secondary amine nitrogen to the primary one which is assisted by proton-transfer, and the transition is of first-order. The second is the complete dehydration producing a 3D-network by additional cyanide bridges. The first transition results in an increase of T_c to 39 K and the second to 73 K. These are associated with rotation of the easy/intermediate/hard axes going from *a/b/c* crystallographic axes for **RGN-LTP** to *a/c/b* for **RGN-HTP** to *b/a/c* for **RGN-DP**. TGA, DSC, IR and UV-vis spectroscopy provide additional evidences of the reversibility and reproducibility of the transitions as well as the thermodynamic order parameter of the transition and the mixed-valency character.

Стендовые доклады
Poster presentations

НОВЫЙ ТИП БИОПОЛИМЕРНЫХ НАНОМАГНЕТИКОВ

*Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Сухов Б.Г.,
Вакульская Т.И., Богомяков А.С., Овчаренко В.И., Трофимов Б.А.*

Иркутский институт химии СО РАН, г. Иркутск, alexa@iroch.irk.ru
Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск,
Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru

Биополимерные наномангнетики — нанодисперсные магнитные композиты, представляющие собой наночастицы магнетиков, покрытых оболочкой из материала, имеющего сродство к живым тканям, вызывают пристальный научный интерес в связи с их обширным комплексом биологических, физико-химических и магнитных свойств. Уникальные особенности наномангнетиков находятся в прямой связи с размерами частиц, поэтому методы синтеза и свойства наноразмерных магнитных материалов интенсивно исследуются. Использование биополимеров в качестве стабилизаторов формируемых магнитных частиц является оптимальным подходом к получению нанокompозитов двойного назначения, пригодных для применения как в технических, так и в биомедицинских целях.

Нами развита общая стратегия и оптимизированы условия синтеза наноразмерных водорастворимых биомангнетиков. Созданы железосодержащие нанокompозиты на основе различных полисахаридных биологически активных матриц: арабиногалактана, сульфoарабиногалактана, галактоманнана, полиглюкина, реополиглюкина, карбоксиметилцеллюлозы и гепарина. В этих агрегативно высокоустойчивых композитах роль органической фазы выполняют полисахаридные матрицы, а в качестве металлосодержащего ядра выступают нанодисперсные железосодержащие (2,6—6,5 %) структуры.

Наличие в составе нанокompозитов наночастиц оксидов железа с размерами 4—80 нм обуславливает их специфические магнитные свойства. Показана применимость метода ЭПР для первичного скрининга магнитоактивности композитов, связанной с присутствием оксидов железа в наноразмерном состоянии. Установлено, что нанокompозиты парамагнитны и дают в спектрах ЭПР различной интенсивности широкие сигналы с характерной формой и g -факторами 2.01—2.06.

Магнитные свойства новых гибридных неорганo-органических нанобиокompозитов исследованы с помощью СКВИД-магнитометрии в интервале температур 5—320 К и магнитных полях до 1.5 Т. Для всех изученных образцов наблюдаемые при 5 К петли гистерезиса, характеризующиеся коэрцитивной силой 190—300 Э, практически отсутствуют при 320 К. Показано, что удельная намагнитченность, имеющая величину от 6 до 330 Гс см³/г при 5 К, снижается при повышении температуры для всех биомангнетиков, и зависит как от содержания железа, так и от типа окружающей полисахаридной матрицы.

Таким образом, создан новый тип агрегативно высокоустойчивых наномангнетиков, представляющих собой нанодисперсные оксиды железа, инкапсулированные в полисахаридные матрицы, обладающих специфическими магнитными свойствами и способных к взаимодействию с внешним магнитным полем. Наличие у наномангнетиков биополимерной оболочки может послужить базовым принципом для разработки биосовместимых многофункциональных материалов с магнитоуправляемым комплексом заданных свойств, в том числе средств для магнито-жидкостной гипертермии и магниторезонансной визуализации в томографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке комплексного интеграционного проекта № 4-13 СО РАН и проекта РФФИ № 07-03-01009.

SINGLE MOLECULAR MAGNETIC MEMORY CELLS

Baskakov A.A., Morgunov R.

Tokyo Metropolitan University, Japan, Tokyo Institute of Problems of Chemical Physics,
RAS, Chernogolovka

New strategy of engineering of single molecular cell has been developed in our work. One of the main problems of chemical design of magnetic high spin molecules is double request to exchange interaction. It should be "bonding" to keep molecular structure and "antibonding" to provide magnetic properties. Ferrimagnet type of the spin interaction is usual way to overcome this contradiction. Another way used in our work is exploration of crystal field environment supporting those configurations of the molecules, that could not be stable and realized in isolated molecules by only intramolecular forces. Dissolution of paramagnetic Eu^{2+} ions in crystal lattice of ionic crystals leads to formation of quasymolecules containing couple of Eu and Cl ions and vacancies. Changes of spin of these quasymolecules caused by magnetic field 5 T at room temperature shown on the fig. 1. Brillouin function, measured at low temperatures were used to determine spin value in the mix containing $S = 7/2$ and $S = 7$ quasymolecules. Apparent transitions from low to high spin state is clear indicated on the fig. 1. Thus, we found new method to provide stability and magnetic switching of the molecules simultaneously at ambient temperatures, convenient for practical applications.

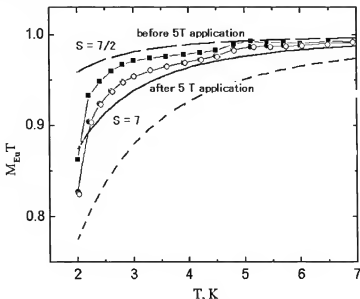


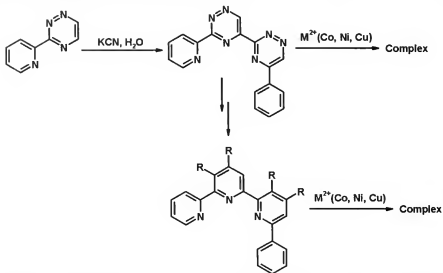
Fig. 1. Change of Brillouin function of the molecules, caused by magnetic field 5 T at room temperature in the mix of molecules with spins $7/2$ and 7 . Solid lines are theoretical Brillouine functions for single component media.

НОВЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ ДИТРИАЗИНИЛОВ И ИХ КОМПЛЕКСЫ

Березин М.В., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург,
Россия, 620041, ул. С. Ковалевской, 22. E-mail: berезин@ios.uran.ru

Одним из известных лигандов, образующие хелатные комплексы с рядом металлов, являются три- и тетрапиридилные системы. Известные методы синтеза тетрапиридилных систем не всегда являются удобными. В нашей работе, мы предполагаем подход к синтезу подобных структур исходя из 1,2,4-триазиновых систем, через образование димеров. Кроме того, такие системы, также оказываются удобными лигандами.



*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов 07-03-96113-
р_урал_а, 07-03-12112-офи.*

NEW ORGANIC METALS BASED ON BETS⁺ RADICAL CATIONS, BETS₄MBR₄·PhX, M = Hg, Cd; X = Br, Cl

Bogdanova O.A., Zhilyaeva E.I., Shilov G.V., Lyubovskii R.B., Pesotskii S.I., Lyubovskaya R.N.

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia 142432 MD, acad. Semenov av., # 1, E-mail — adria@icp.ac.ru

Stable radical cations of the tetrathiafulvalene family are main building blocks used in the synthesis of conducting radical cation salts. Among organic conductors of this class, highest stability of metallic state is observed in radical cation salts based on the bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene (BETS) [1].

New BETS based radical cation salts with tetrahedral [CdBr₄]²⁻ and [HgBr₄]²⁻ dianions of the θ -(BETS)₄MBR₄(C₆H₅X) (X = Cl, Br) stoichiometry were prepared by electrochemical crystallization. The salts belong to tetragonal synchony. Their unit cell parameters are very close. The *c*-parameter which is parallel to the interlayer direction is atypically high, being ~75 Å. Room-temperature crystal structure of (BETS)₄CdBr₄(C₆H₅Br) was determined by single crystal X-ray diffraction. The crystal structure is formed by the layers of the BETS radical cations of the θ -type packing and insulating layers composed of the [CdBr₄]²⁻ anions and the C₆H₅Br molecules (Fig. 1). Room-temperature conductivity of the salts is 20–50 S/cm in the direction parallel to conducting layers and (3–6) × 10⁻³ S/cm in the orthogonal direction. Anisotropy of conductivity is ~10⁴. The study of the temperature dependences of conductivity showed metal-semiconductor-metal transitions in θ -(BETS)₄MBR₄(C₆H₅Br) (M = Cd, Hg) and (BETS)₄HgBr₄(PhCl) in 225–230 K and 240–245 K ranges, respectively. The transitions are due to the changes in the structure of conducting layers [2]. Behavior of electrical resistivity differs depending on direction in the crystal. Intralayer resistivity is metallic down to 4.3 K. Transverse electrical resistivity measured to the interlayer direction is of semiconducting type. It decreases by ~2.5 times with the temperature decrease down to 4.3 K and anisotropy of conductivity grows upon cooling.

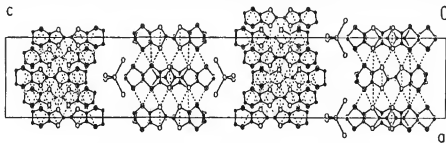


Fig. 1. Crystal structure of (BETS)₄CdBr₄(C₆H₅Br) viewed along the *b* axis.

References

- [1] H. Kobayashi, H. Cui, A. Kobayashi, Organic Metals and Superconductors Based on BETS (BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene), *Chem. Rev.*, (2004), **104**, 5265–5288.
- [2] D. Vignolles, A. Audouard, R.B. Lyubovskii, S.I. Pesotskii, J. Beard, E. Canadell, G.V. Shilov, O.A. Bogdanova, E.I. Zhilyaeva, R.N. Lyubovskaya, Crystal Structure, Fermi surface calculations and Shubnikov-de Haas oscillations spectrum of the organic metal θ -(BETS)₄HgBr₄(C₆H₅Cl) at low temperature, *Solid State Sciences*, (2007), **9**, 1140–1148.

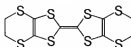
This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (No. 08-03-00480).

NEW BEDT-TTF BASED RADICAL CATION SALTS WITH THE HALOGENOMERCURATE ANIONS $[\text{HgBr}_{4-z}\text{I}_z]^{2-}$ ($z = 0; 1.3; 2$)

Flakina A.M., Bogdanova O.A., Zhilyaeva E.I., Lyubovskaya R.N.

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Russia 142432 MD, acad. Semenov av., # 1, E-mail — adria@icp.ac.ru

Most of organic molecular conductors are based on radical cations derived from the bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) donor molecule [1]. The structure of a counter ion strongly affects electroconducting properties of radical ion salts. The use of non-symmetrical counter ions in the synthesis of layered organic conductors provides the possibility for the formation of conducting layers differing in architecture in the same crystal lattice [2]. The use of mercury (II) halide anions capable of transforming in solution allows one to vary anion geometry. The work reports the synthesis and the study of new bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene based quasi-two-dimensional organic conductors with symmetric and non-symmetrical halogenomercurate anions including those comprising two different halides.



Single crystals were prepared by electrochemical oxidation of BEDT-TTF in EtOH/PhCl (10 vol. %) in the presence of $\{[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HgBr}_3 + [\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}\}$, $\{\text{HgI}_2 + 2[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}\}$, or $\{\text{HgCl}_2 + 2[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}\}$ electrolytes. The compounds of the $(\text{BEDT-TTF})_4\text{HgBr}_{4-z}\text{I}_z(\text{PhCl})$, $z = 0$ (hereinafter salt **1**), $z = 1.3$ (**2**), $z = 2$ (**3**), and $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{HgClI}_2]_2(\text{PhCl})$, $\text{X} = \text{Br}$ (**4**), I (**5**) compositions were isolated. Salts **1—3** are characterized by unit cell parameters, similar to those of the $(\text{BETS})_4\text{HgBr}_4(\text{PhCl})$ quasi-two-dimensional organic metal [3]. Room-temperature conductivity of the salts **1—3** is 20—40 S/cm in the direction parallel to conducting layers and 5×10^{-3} S/cm in the orthogonal direction. Anisotropy of conductivity is $\sim 10^4$. Intralayer conductivity of **1—3** is metallic down to ~ 100 K and a metal-insulator transition is observed upon further cooling. The temperature dependence of interlayer conductivity is of semiconducting character. Salt **4** is weakly anisotropic. Its intralayer and interlayer conductivities are of metallic character down to ~ 50 K. Salt **5** is a semiconductor with anisotropy of conductivity equal to $\sim 10^3$.

References

- [1] P. Batail, Molecular Conductors, *Chem. Rev.* (2004), **104**, 4887.
- [2] Y. Kosaka, H.M. Yamamoto, A. Nakao, M. Tamura, R. Kato, Supramolecular Conductor (Me-3,5-DIP) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$, *J. Am. Chem. Soc.* (2007), **129**, 3054—3055.
- [3] D. Vignolles, A. Audouard, R.B. Lyubovskii, S.I. Pesotskii, J. Beard, E. Canadell, G.V. Shilov, O.A. Bogdanova, E.I. Zhilyaeva, R.N. Lyubovskaya, Crystal Structure, Fermi surface calculations and Shubnikov-de Haas oscillations spectrum of the organic metal θ -(BETS) $_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ at low temperature, *Solid State Sciences* (2007), **9**, 1140—1148.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (No. 08-03-00480).

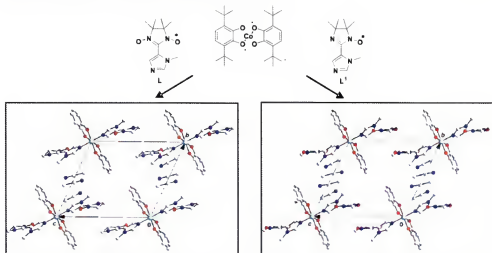
VALENCE TAUTOMERISM IN COBALT COMPLEXES WITH DIFFERENT PARAMAGNETIC LIGANDS

*Bogomyakov A.S.^a, Fursova E.Yu.^a, Ovcharenko V.I.^a, Romanenko G.V.^a,
Krashilina A.V.^b, Cherkasov V.K.^b*

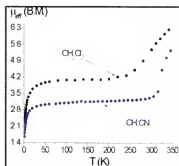
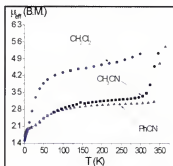
^a International Tomography Center, Russian Academy of Sciences, 630090, Institutskaya str. 3a, Novosibirsk, RUSSIA

^b G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, 603950, Tropinina str. 49, Nizhny Novgorod, RUSSIA. e-mail: bus@tomo.nsc.ru

Cobalt complexes containing different paramagnetic ligands — semiquinonate and nitroxide — were synthesized. Valence tautomerism phenomenon $\text{Co}^{\text{II}}(\text{SQ})_2\text{L}_2 \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{Cat})\text{L}_2$ is inherent in the nature of these heterospin complexes. Noteworthy, this phenomenon take place at 250 K and higher.



For the compounds molecular and crystal structure was determined and magnetic properties were been investigated.



The main peculiarity of the complexes is the dependence of the temperature and the character of magnetic anomaly upon the included solvent molecules in solid.

The research was supported by RFBR (06-03-32157, 08-03-00038, 08-03-00025, 06-03-32742), CRDF (RUE1-2839-NO-06), NSh 1213.2008.3, RAS, SB RAS, State Contract № 11 (08.07.2008) with IBMC RAMS.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ (ПОСТОЯННЫХ И ПЕРЕМЕННЫХ) НА МЕХАНИКУ ДИАМАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ КАК СПИН-ЗАВИСИМОЕ ЯВЛЕНИЕ

Бучаченко А.Л.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: abuchach@chph.ras.ru

Исследования механических свойств диамагнитных кристаллов обнаружили неожиданное явление — зависимость этих свойств от магнитного поля. На первый взгляд это явление представляется невероятным, так как дополнительная энергия этих кристаллов (типа NaCl, PbS, InSb, LiF) в магнитном поле пренебрежимо мала. Это явление надежно и устойчиво обнаруживается в разнообразных экспериментах. В представленном докладе показано, что магнитоэластический эффект в механике диамагнитных кристаллов возникает как следствие спиновой эволюции в спиновом нанореакторе дислокация + стопор. Последний создается переносом электрона от дислокации к стопору. В спиновом нанореакторе выключается кулоновское притяжение между дислокацией и стопором и ускоряется открепление дислокации. Магнитное поле стимулирует спиновую конверсию из синглета в триплетное состояние нанореактора, в котором запрещен обратный перенос электрона и потому увеличивается время жизни нанореактора с выключенным кулоновским потенциалом. В результате магнитное поле увеличивает скорость открепления дислокаций и стимулирует их подвижность — в этом состоит физический смысл магнитоэластичности [1—4].

Литература

- [1] А.Л. Бучаченко. О влиянии магнитного поля на механику немагнитных кристаллов: происхождение магнитоэластического эффекта, *ЖЭТФ*, (2006), **129**, 909.
- [2] А.Л. Бучаченко. Магнитоэластичность диамагнитных кристаллов в микроволновых полях, *ЖЭТФ*, (2007), **132**, 673.
- [3] А.Л. Бучаченко. Физическая кинетика магнитоэластичности диамагнитных кристаллов, *ЖЭТФ*, (2007), **132**, 827.
- [4] А.Л. Бучаченко. Магнитный изотопный эффект в эластичности диамагнитных кристаллов, *Письма в ЖЭТФ*, (2006), № **9**, 84.

ORGANIC RADICALS ASSEMBLED ON AN IRON (II) TRIS-DIOXIMATE CLATHROCHELATE

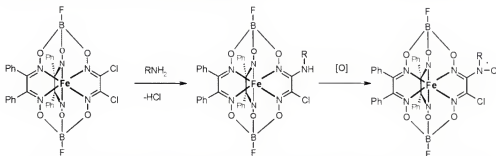
*Burdukov A.B.¹, Vershinin M.A.¹, Boguslavskii E.G.¹, Reznikov V.A.²,
Pervukhina N.V.¹, Ef'tov I.V.¹, Voloshin Y.Z.³*

¹Nikolaev Institute of inorganic chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia, Lavernt'ev Av. 3,
lsc@che.nsk.su

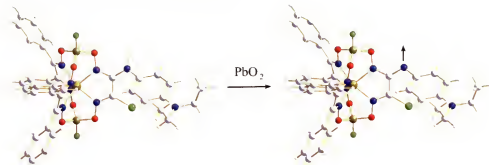
²Novosibirsk Institute of organic chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia, Lavernt'ev Av. 9

³A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow, Russia, Vavilova str. 28

Recently we have demonstrated that iron(II) tris-dioximate clathrochelates can be employed as a molecular platform for design of functional molecules bearing pendent paramagnetic nitroxide fragments [1]. In continuation of these studies, we have prepared a number of iron(II) clathrochelates having alkylamine or arylamine substituents — potential precursors of paramagnetic species — and characterized them with single crystal XRD, ¹H, ¹³C NMR, and other methods.



Further, solution oxidation of these compounds was explored with X-band ESR. Sterically hindered amines were found to yield corresponding nitroxides on oxidation with tert-butyl hydroperoxide, while the derivatives of N,N-diethyl-*p*-phenylenediamine plausibly afford persistent aminyl radicals.



References

- [1] A.B. Burdukov, E.G. Boguslavskii, V.A. Reznikov et al. Cage complexes as a molecular scaffold for assembling of polyfunctional and multicentered systems; synthesis and structures of the first nitroxide clathrochelates, *Rus. Chem. Bull.*, (2005), **54**, 1125—1130.

This work was supported by RFBR grant 07-03-00444.

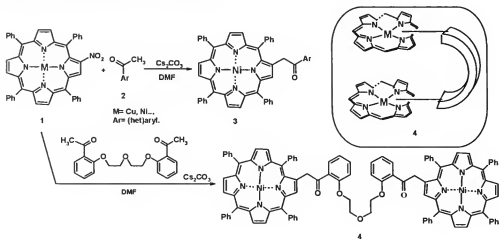
СИНТЕЗ ЛИГАНДОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ 2-НИТРО-МЕЗО-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

Вербицкий Е.В., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н.

Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН, г. Екатеринбург,
Россия, 620041, ул. С. Ковалевской, 22. E-mail: Verbitsky@ios.uran.ru

С целью синтеза потенциальных лигандов для молекулярных магнетиков нами предложен метод модификации комплексов металлов 2-нитро-мезо-тетрафенилпорфирина (1) основанный на прямом замещении NO_2 -группы на ацетил(гет)арилы (2). Наличие в продуктах (3) карбонильной группы создает предпосылки для дополнительной межмолекулярной координации, а также открывает возможности для дальнейшей модификации соединений (3).

Использование диацетильных производных, например, поданов, позволяет создавать молекулы, имеющие в своем составе два порфириновых координационных центра (4). Полученные соединения (4) могут быть использованы при синтезе полиядерных комплексов.



Таким образом, данный метод открывает простой путь к ацетил(гет)арильным производным металлокомплексов мезо-тетрафенилпорфирина — потенциальным лигандам для молекулярных магнетиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов 07-03-96113-р_урал_а, 07-03-12112-офи.

S^N РЕАКЦИИ В СИНТЕЗЕ СТАБИЛЬНЫХ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Чупахин О.Н.^{а,б}, Овчаренко В.И.^а, Вараксин М.В.^а, Утепова И.А.^а,
Третьяков Е.В.^а, Романенко Г.В.^а, Русинов В.Л.^а

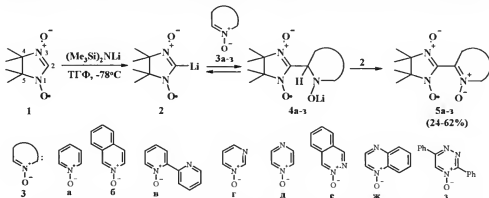
^а Уральский государственный технический университет-УПИ,
Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

^б Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера РАН,
Россия, 620219, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 20
Факс: (343) 374-11-89. E-mail: chupakhin@ios.uran.ru

^а Международный томографический центр СО РАН,
Россия, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3а.
Факс: (383) 333-13-99. E-mail: tev@tomo.nsc.ru

В настоящее время известно несколько методов синтеза полифункциональных имидазолиновых радикалов. Классический способ включает в себя конденсацию вицинальных дигидроксиаминов с различными альдегидами и последующее окисление образующихся 1,3-дигидроксиимидазолинов. Кроме того, существуют и альтернативные синтетические подходы: а) нуклеофильное присоединение по положению 4 4-*H*-имидазол-1,3-диооксида с последующим окислением; б) модификация заместителей в положениях 2, 4, 5 нитроксила; в) нуклеофильное замещение легко уходящей группы, находящихся в положении 2 имидазолинового цикла; г) сочетание 2-металлоорганических производных нитронилнитроксилов с электрофильными реагентами.

Качественно новым подходом в функционализации имидазолинов **1** является применение методологии нуклеофильного замещения водорода в активированных азидах. Так, литийпроизводное **2**, синтезированное из нитроксила **1**, вступает в реакцию с *N*-оксидами 3 моно-, ди- и триазинов. Особенностью этих S^N превращений является то, что продукты **5a-з** содержат *N*-оксидную функцию. Это можно объяснить окислительным действием непрореагировавшей литиевой соли **2** на образующийся σ^H-аддукт **4a-з**. Строение соединений **5a-з** было установлено методом рентгеноструктурного анализа. Производные **5a-з** были охарактеризованы при помощи элементного анализа, ИК-, ЭПР-спектроскопии.



Таким образом, преимущество S^N стратегии заключается в том, что в результате данных превращений были синтезированы разнообразные ранее недоступные гетероциклические азинилнитроксилы **5a-з**, содержащие *N*-оксидную функцию в гетероароматическом фрагменте.

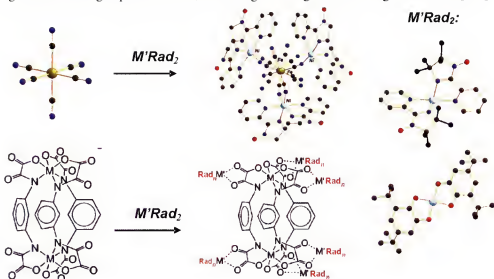
SUPRAMOLECULAR APPROACH TO HIGH-SPIN MOLECULE SYNTHESIS

Vostrikova K.E.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russia, 630090, Lavrentiev avenue, 3, E-mail: vosk@che.nsk.su

The design and synthesis of simple molecules containing paramagnetic metal centers that are able to self-assemble through metal-ligand interactions rendering supramolecular assemblies of increasing structural and magnetic complexity is a major challenge in modern (supra)molecular coordination chemistry and (supra)molecular magnetism.[1, 2] Discrete zero-dimensional polynuclear coordination compounds as well as infinite one-, two-, or three-dimensional coordination polymers are included in this category.[3] The overall structure and magnetic properties of the final nD products ($n = 0-3$) rely on the judicious choice of the metal building block (substitution pattern and steric requirements of the bridging ligand, as well as the electronic configuration and magnetic anisotropy of the metal ion). Such multidimensional species are of great importance in the so-called 'bottom-up' approach to molecular magnetic materials, like the low-dimensional single-molecule or single-chain magnets, and the higher dimensionality molecule-based magnets, with potential applications in information storage and processing nanotechnology [4].

In the present report we will present a strategy which includes the self-assembling of the two different types of molecular synthons: metallocomplex with bridging diamagnetic ligands and the high-spin molecules, containing chelating free stable organic radicals [5, 6].



References

- [1] M. Pilkington, S. Decurtins, *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Oxford, (2004), **7**, p. 177.
- [2] M. Gruselle, C. Train, K. Boubekeur, P. Gredin, N. Ovanesyan, *Coord. Chem. Rev.* (2006), **250**, 2491.
- [3] D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* (2007).
- [4] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, (2006).
- [5] K.E. Vostrikova, D. Luneau, M. Verdaguer, W. Wernsdorfer, P. Rey, *J. Am. Chem. Soc.*, (2000), **122**, 718–719.
- [6] E. Pardo, I. Morales-Osorio, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, R. Ruiz-García, J. Pasaún, C. Ruiz-Pérez, X. Ottenwaelder and Y. Journaux, *Inorg. Chem.*, (2004), **43**, 7594.

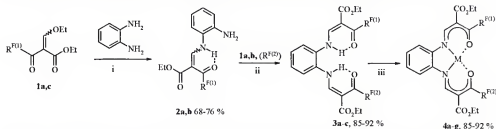
This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (grant 08-03-00459-a).

СИНТЕЗ НОВЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛ-3-ОКСО-3-ПОЛИФТОРАЛКИЛ-2-ЭТОКСИМЕТИЛИДЕН- ПРОПИОНАТОВ И *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

Горьева М.В., Кудякова Ю.С., Бургарт Я.В., Салоутин В.И.

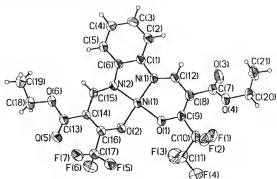
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург,
Россия, ул. С. Ковалевской / Академическая, 22/20.
E-mail: pmv@ios.uran.ru

Найдены условия, позволяющие получать этил-2-[(2-аминофенил)-аминометилен]-3-фторалкил-3-оксипропионаты **2a,b** в результате конденсации этил-3-оксо-3-фторалкил-2-этоксиметилиденпропионатов **1a,c** с эквимольным количеством *o*-фенилендиамин по этоксиметиленовому заместителю. Соединения **2** использованы в качестве исходных субстратов для получения несимметричных тетрадентатных лигандов. Так, эфиры **2a,b** вступают в реакции с этил-3-оксо-3-полифторалкил-2-этоксиметиленпропионатами **1a,b**, образуя продукты **3a—c**, в которых содержатся два различных фторалкильных заместителя.



1: $R^{(F1)} = CF_3$ (**a**), C_2F_5 (**c**); $R^{(F2)} = CF_3$ (**a**), $(CF_2)_2H$ (**b**); 2: $R^{(F1)} = CF_3$ (**a**), C_2F_5 (**b**); 3: $R^{(F1)} = CF_3$, $R^{(F2)} = (CF_2)_2H$ (**a**), $R^{(F1)} = CF_3$, $R^{(F2)} = C_2F_5$ (**b**); $R^{(F1)} = (CF_2)_2H$, $R^{(F2)} = C_2F_5$ (**c**); 4: $R^{(F1)} = CF_3$, $R^{(F2)} = (CF_2)_2H$, $M = Ni$, (**a**); $R^{(F1)} = CF_3$, $R^{(F2)} = (CF_2)_2H$, $M = Cu$, (**b**); $R^{(F1)} = CF_3$, $R^{(F2)} = (CF_2)_2H$, $M = Co$, (**c**); $R^{(F1)} = CF_3$, $R^{(F2)} = C_2F_5$, $M = Ni$ (**d**); $R^{(F1)} = CF_3$, $R^{(F2)} = C_2F_5$, $M = Cu$ (**e**); $R^{(F1)} = (CF_2)_2H$, $R^{(F2)} = C_2F_5$, $M = Ni$ (**f**); $R^{(F1)} = (CF_2)_2H$, $R^{(F2)} = C_2F_5$, $M = Cu$ (**g**);
Условие: (i) Et_2O , $T = 22^\circ C$; (ii) Et_2O , $T = 22^\circ C$; (iii) $EtOH$, $M(OAc)_2$, T_{con}

Соединения **3a—c** при обработке солями никеля (II), кобальта (II) и меди (II) образуют металлокомплексные соединения **4a—g**, строение которых установлено с применением ИК, 1H , ^{19}F ЯМР спектроскопии, элементного анализа и РСА (рисунок). Полученные комплексы **4** интересны для изучения их магнитных свойств.

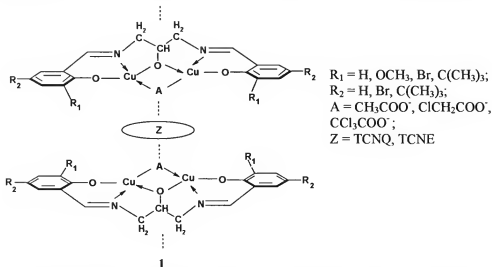


MAGNETO-STRUCTURAL CORRELATION IN COPPER (II) POLYNUCLEAR COMPLEXES WITH ASYMMETRICAL EXCHANGE FRAGMENT INCLUDING π -ACCEPTING BRIDGES

Kogan V.A., Lukov V.V., Popov L.D., Tupolova Yu.P., Malaxov E.N.

Department of Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia, 344090,
Zorge St., 7, tup_u@mail.ru

With the aim to obtain the novel magneto-active substances the series of copper (II) polynuclear coordination compounds of type **1** polymeric structure has been synthesized for the first time. The tetracyanoethylene (TCNE) and tetracyanoquinodimethane (TCNQ) molecules have been used as the "binding material" for forming polynuclear chains.



The composition and structure of type **1** complexes with the general formulae $[\text{Cu}_2\text{LAZ}]_n$, where L^{-3} — is the triply deprotonated ligand form have been established by elemental analysis, IR spectroscopy, mass-spectroscopy, DTA and magnetochemical measurements. All complexes exhibit antiferromagnetic exchange interaction between copper(II) ions, but the values of $2J$ exchange parameters are less than the values calculated for the same complexes having no π -accepting molecules [1]. The last results can be obviously explained by the coordination of TCNE and TCNQ molecules being caused the distortion of exchange fragment formed by three oxygen and two copper atoms.

References

[1] Kogan V.A., Lukov V.V., Novotorsev V.M., Eremenko I.L., Alexandrov G.G., Russ. Chem. Bull., Int. Ed., (2005), **54**, 600.

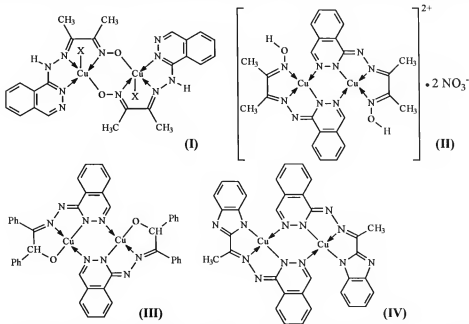
МАГНИТНОЕ ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕДИ (II) С ГИДРАЗОНАМИ 1'-ГИДРАЗИНОФТАЛАЗИНА

Коган В.А.^{*}, Попов Л.Д.^{*}, Левченков С.И.^{**}, Щербаков И.Н.^{*}, Морозов А.Н.^{*}

^{*} Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия, 344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7. e-mail: kogan@rsu.ru

^{**} Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия, 344022, Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41. e-mail: physchem@yandex.ru

Изучено обменное взаимодействие в биядерных комплексах меди (II) с гидразонами, полученными конденсацией 1-гидразинофталазина с диацетилмоноксимом, 2-ацетилбензимидазолом и бензоином. Наличие в лигандах нескольких донорных центров предопределяет возможность реализации различных способов димеризации комплексов. На основании данных элементного анализа, ИК и ЭПР спектроскопии, кондуктометрии, ТГ/ДТА, магнетохимии и квантово-химических расчетов методом DFT комплексам приписано следующее строение:



Ионы меди во всех обсуждаемых комплексах связаны обменным взаимодействием антиферромагнитного типа, сила которого существенно зависит от природы лиганда и, в частности, от природы немостикового донорного атома [1], а также от природы соли меди, взятой для комплексообразования. Величины параметров обменного взаимодействия составляют –89 (I, X = CH₃COO), –84 (I, X = Cl), –38 (I, X = Br), –295 (II), –93 (III) и –289 (IV) см⁻¹.

Было проведено исследование электронной структуры комплексов в рамках теории DFT UB3LYP/6-31G(d). Вычисленные величины синглет-триплетного расщепления достаточно хорошо воспроизводят экспериментально наблюдаемые величины обменных параметров.

Литература

[1] Коган В.А., Луков В.В. // Координац. химия, (1997), 23. № 1. С. 18.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2,2':6',2'':6'',2'''-ТЕТРАПИРИДИНА

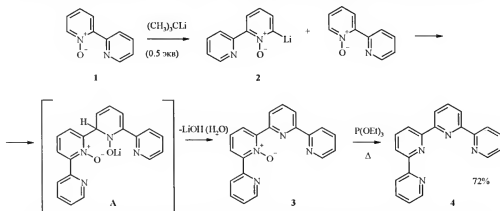
Ковалев И.С.^а, Русинов В.Л.^а, Чупахин О.Н.^{а,б}

^а Уральский государственный технический университет — УПИ, 620002, Екатеринбург, Мира 19, К-2. E-mail: rusinov@mail.ustu.ru

^б Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, Россия, 620219 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 20/22. E-mail: chupakhin@ios.uran.ru

Олигопиридины, и, в особенности, 2,2':6',2'':6'',2'''-тетрапиридин обладают возможностью контролировать сборку спиральных супрамолекулярных систем [1]. Главное преимущество комплексов металлов и тетрапиридина в том, что они содержат планарный лиганд в тетрадентатном координационном состоянии, особенно для ионов с октаэдрической или планарно-квадратной геометрией. В случае тетраэдрической геометрии, обычно d^{10} конфигураций меди (I) и серебра (I), образуются дидерные двухспиральные комплексы, где тетрапиридин играет роль мостикового лиганда, спирально оборачиваясь вокруг металла благодаря вращению вокруг C—C связей между пиридинами [2, 3, 4].

В настоящем сообщении приводятся данные о простом методе синтеза тетрапиридина с использованием реакции нуклеофильного замещения водорода [5].



При взаимодействии третбутиллития с бипиридин-1-оксидом **1** мы наблюдали димеризацию, в результате которой был получен 2':6',2'':6'',2'''-тетрапиридин-1'-оксид **3** с хорошим выходом. Реакция идет через образование промежуточных литиевого производного бипиридин-N-оксида **2** и σ -аддукта **A**. Оксид олигопиридина **3** был количественно восстановлен до тетрапиридина **4**.

Литература

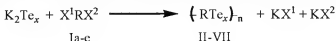
- [1] E.C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.* (1994), **42**, 67.
- [2] J.M. Lehn, J.P. Sauvage, J. Simon, R. Ziessel, C. Piccinni-Leopardi, G. Germain, J.P. Declercq, M. Van Meerssche, *Nouv. J. Chem.* (1983), **7**, 413.
- [3] E.C. Constable, M.J. Hannon, P.A. Martin, P.R. Raithby, D.A. Tocher, *Polyhedron* (1992), **11**, 2967.
- [4] U.S. Schubert, H. Hofmeier, G.R. Newkome *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, GmbH & Co. KGaA, (2006), 229 p.
- [5] O.N. Chupakhin, V.N. Charushin, H.C. van der Plas, *Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen*. San Diego (Calif.): Acad. Press, (1994), 367 p.

ТЕЛУРЦЕНТРИРОВАННЫЕ БИРАДИКАЛЫ

Колесников А.В., Леванова Е.П., Вакульская Т.И., Грабельных В. А.,
Шевченко С.Г., Руссавская Н.В., Корчевин Н.А.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Россия,
ул. Фаворского, 1, venk@irioch.irk.ru

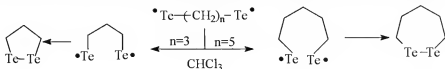
Органические производные теллура склонны к генерации свободных короткоживущих теллурицентрированных радикалов [1, 2], об образовании которых можно судить по аддуктам захваченных спиновой ловушкой (нитрозодуролом) алкильных, аллильных и других органических радикалов — продуктов распада неустойчивых теллурицентрированных радикалов, и по строению конечных продуктов [2]. Развивая синтетические возможности реакций теллура с разнообразными диалогенидами в системе гидразин-гидрат — щелочь, используемой для активации теллура, нами был синтезирован широкий ряд теллуриорганических парамагнитных олигомеров (теллуриколов), отличающихся длиной и строением углеродородной цепочки между атомами теллура, а также длиной теллуридных фрагментов Te_x :



$I : R = (CH_2)_3, X^1 = Cl, X^2 = Br$ (a); $X^1 = X^2 = Br$ (б);

$$R = (\text{CH}_2)_5, X^1 = X^2 = \text{Br (b)}; X^1 = X^2 = \text{Cl (r)};$$
$$R = (\text{CH}_2)_6\text{O}(\text{CH}_2)_6 \quad X^1 = X^2 = \text{Cl} \text{ (II)};$$
$$R = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2, X^1 = \text{Cl}, X^2 = \text{Br (e)}.$$

Показано, что в процессе гомолитического распада соединений (II—VII) образуются стабилизированные полимерной матрицей теллурицентрированные бирадикалы $\cdot\text{Te}(\text{CH}_2)_{3,5}\text{Te}\cdot$, дающие в спектрах ЭПР широкие линии поглощения (порядка двухсот эрстед), регистрируемые при комнатной температуре.



Подтверждением образования теллурцентрированных бирадикалов служат продукты их рекомбинации в растворах, зависимость интенсивности сигнала ЭПР от длины теллуридных цепочек Te_n , постепенное исчезновение парамагнетизма у теллуроколов при длительном (год и более) их хранении в обычных условиях, повторное появление парамагнитных свойств после УФ-облучения, а также отсутствие парамагнетизма у полимера, полученного в присутствии спиновой ловушки — нитрозодурола.

Литература

[1] Castle, L. and Perkins, M.J. Free Radical Reactions of Organoselenium and Organotellurium Compounds. Ch. 16 in "The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds". 2. Ed S. Patai. (1987). John Wiley and Sons Ltd., P. 657.

[2] Bell, W., Cole-Hamilton, D.J., Culshaw, P.N., McQueen, A.E.D., Shenai-Khatkhate, D.V., Walton, J.C. and Hails, J.E. Homolytic Reactions of Diorganotellurium and Diorganoditellurium Compounds in Solution: an EPR study, *J. Organometallic Chem.*, (1992), **430**, 43–52.

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ И РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С ИМИДАЗОЛИНОВЫМИ НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

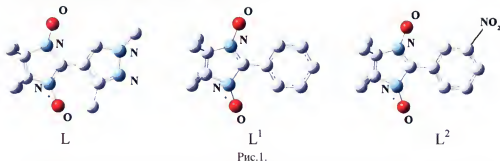
Крючкова Н.А.¹, Федоренко А.Д.¹, Мазалов Л.Н.¹, Фурсова Е.Ю.²,
Третьяков Е.В.²

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия, г. Новосибирск,
просп. Акад. Лаврентьева, 3, 630090, knatali@ngs.ru

² Международный томографический центр СО РАН, Россия, г. Новосибирск,
ул. Институтская, 3а, 630090

Характер распределения электронной плотности на атомах в хелатных комплексах переходных металлов, содержащих нитроксильную группу в непосредственной близости от иона металла, представляет большой интерес с точки зрения изучения механизмов внутрикомплексного обменного взаимодействия и природы каналов перераспределения спиновой плотности в молекулярных магнетиках.

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии проведено исследование ряда нитроксильных лигандов (рис. 1) и комплексов Cu(II) с нитронилнитроксильными радикалами. Получены C1s, N1s, O1s, Cu3s, Cu2p_{1/2, 3/2} рентгеноэлектронные спектры изучаемых соединений.



Наряду с рентгеноэлектронным исследованием проведено также рентгено-спектральное и квантовохимическое изучение бисхелатных комплексов Cu(II) с различными нитроксильными радикалами. На основании квантово-химических расчетов основного состояния (метод DFT/B3LYP, базис M6-31G(TM)+*) построены модельные спектры изучаемых комплексов. Анализ спектральных и расчетных данных показал, что координация к бисхелатному комплексу нитроксильного радикала приводит к изменению характера экспериментального CuL_a-спектра. Подобное изменение в спектрах подтверждается проведенными квантово-химическими расчетами изучаемых соединений.

Анализ расчетных и экспериментальных рентгеноэлектронных данных показал также возможность передачи электронной плотности от нитроксильной группы лиганда по цепочке химических связей к атому меди.

СОЗДАНИЕ МЕТАЛЛХЕТАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АССИМЕТРИЧЕСКИЕ ЦЕНТРЫ

Кудякова Ю.С., Горяева М.В., Бургафт Я.В., Салоутин В.И.

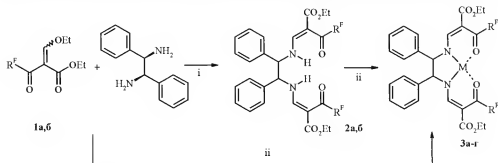
Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН, г. Екатеринбург,
Россия, ул. С. Ковалевской / Академическая, 22/20.

E-mail: pmv@ios.uran.ru

3-Оксопропионаты являются уникальными соединениями, способными генерировать самые различные классы органических веществ, в том числе обладающих комплексом практически полезных свойств. Известно применение открыто-цепных продуктов, полученных на основе 3-оксопропионатов в качестве экстрагентов металлов, селективных катализаторов полимеризации и поликонденсации, лигандов для получения металлхелатов.

Исходными органическими молекулами, формирующими лигандную оболочку, могут быть продукты превращений этил-3-оксо-3-полифторалкил-2-этоксиметилиден-пропионатов с различными 1,2-диаминными.

В настоящей работе реакцией эфиров **1a,b** с (1S, 2S)-(+)-1,2-дифенил-1,2-этандиамин в диэтиловом эфире при комнатной температуре получены диэтиловые эфиры 1,2-[(1,2-дифенилэтил)бис-2-аминометилиден-3-оксо-3-фторалкилалкановых кислот] **2a,b**, в результате конденсации одной молекулы диамин с двумя молекулами эфиров **1** по этоксиметилденному заместителю.



1, 2: $R^F = H(CF_2)_2$ (**a**), C_3F_7 (**b**);

3: $R^F = H(CF_2)_2$, $M = Ni$ (**a**), Cu (**b**), $R^F = C_3F_7$, $M = Ni$ (**в**), Cu (**г**);

Условия: i: Et_2O , $T = 20\text{ }^\circ C$; ii: $M(OAc)_2$, $EtOH$, $T_{кип}$

Полученные соединения **2a,b** обладают комплексообразующими свойствами по отношению к катионам переходных металлов. Так, при обработке солями никеля (II) и меди (II) они образуют металлокомплексные соединения **3a—г**.

Структура лигандов **2a,b** и металлокомплексов **3a—г** исследована методами 1H , ^{19}F ЯМР, ИК спектроскопии и элементного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта молодых ученых и аспирантов УрО РАН 2008 года и программы государственной поддержки Ведущих научных школ (проект № 3758.2008.3).

НОВЫЕ ТЕРМОХРОМНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА (II), ОБЛАДАЮЩИЕ СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$

Шакирова О.Г.¹, Лавренова Л.Г.^{1,2}, Куратьева Н.В.¹, Далецкий В.А.¹,
Василевский С.Ф.³

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Россия, 630090, просп. Акад. Лаврентьева, 3, E-mail: ludm@che.nsk.su

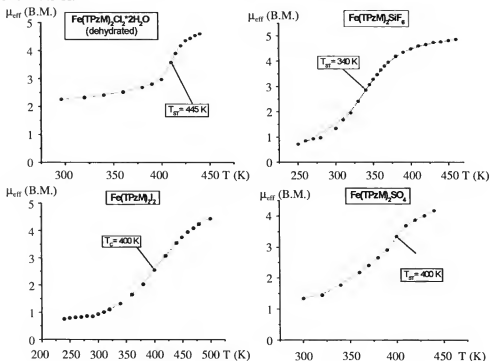
² Новосибирский государственный университет, 630090, ул. Пирогова, 2

³ Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск Россия, 630090,
ул. Институтская, 3

Соединения железа (II) с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами, в которых при изменении внешних условий наблюдается спиновый переход $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$, привлекают пристальное внимание исследователей. Следует особо выделить группу комплексов, в которых спиновый переход сопровождается термохромизмом, что представляет собой самостоятельный практический интерес. К такому классу соединений относятся синтезированные нами новые комплексы железа (II) с трис(пиразол-1-ил)метаном (tpzm). Данный лиганд содержит в своем составе три атома азота, которые способны координироваться к металлу. Это создает предпосылки для получения координационного узла FeN_6 , что необходимо для получения комплексов со спиновым переходом.

Разработаны методики синтеза координационных соединений $[Fe(tpzm)_2]_n \cdot mH_2O$, где $A = Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, SiF_6^{2-}$; $m = 0,2$. Соединения изучены методами РСА, РФА и статической магнитной восприимчивости. Показано, что во всех комплексах наблюдается спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ (рис.).

Значения $T_c \uparrow$ в зависимости от состава соединений изменяются в пределах 340—445 К.



НОВЫЕ *o*-СЕМИХИНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИНДИЯ

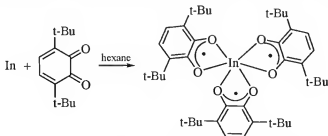
Ладо А.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Абакумов Г.А.

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разувасва РАН, Н. Новгород, Россия, 603950, ул. Тропинина 49, arina@iomc.ras.ru

o-Семихиноновые комплексы металлов демонстрируют интересные электронные и магнитные свойства, что представляет определенные перспективы при создании молекулярных магнетиков.

В настоящей работе сообщается о синтезе новых парамагнитных комплексов индия на основе 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона (Q).

При взаимодействии металлического индия с Q в среде некоординирующих растворителей (гексан, толуол) образуется трис-*o*-семихинолят индия SQ₃In:

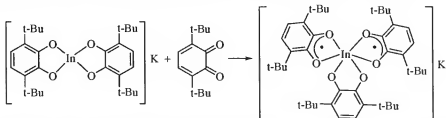


Измерения магнитной восприимчивости показали, что основное состояние для данного соединения дублетное и термически достижимое кватерное. Это свидетельствует о наличии антиферромагнитного обмена между *o*-семихиноновыми лигандами в комплексе индия.

Реакция металлического индия с Q в THF в присутствии стехиометрических количеств йода приводит к образованию димерного катехолато-йодного соединения металла [CatInI]₂. По обменной реакции между последним комплексом и *o*-семихинолятом таллия в THF синтезировано соединение индия, содержащее в своем составе катехолатный и *o*-семихинолятный лиганды CatInSQ. Добавление к CatInSQ раствора α , α' -dipy приводит к образованию CatInSQ(α , α' -dipy), молекулярная структура которого была установлена при помощи PCA.

Обменная реакция между InI и *o*-семихинолятом калия (или Na, Tl) приводит к протеканию окислительно-восстановительной реакции, что не позволяет получать парамагнитное производное индия (I). Продуктом этого взаимодействия, помимо йодида калия, является диамагнитный ионный комплекс [Cat2In]K.

При обработке [Cat₂In]K эквивалентным количеством Q образуется бирадикальное соединение [CatSQ₂In]K:



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00711-а, № 07-03-00819-а), грантов президента РФ (Nsh-4182.2008.3).

THEORY OF SPIN-PEIERLS TRANSITIONS IN CHAINS OF PARAMAGNETIC CLUSTERS

Lukzen N.N., Morozov V.A., Ovcharenko V.I.

International Tomography Center, Novosibirsk, 630090, Russia

A conventional theory of spin-Peierls transitions is related to uniform chains of paramagnetic centers connected with equal exchange constants Ref. [1]. However, such a theory cannot be directly applied to the description of spin crossover phenomena in chains of paramagnetic clusters Ref. [2]. This is due to both strong intracluster exchange interaction of spins and weak intercluster interaction. We have developed a theoretical approach to spin-Peierls transitions in such nonuniform spin chains. We considered the case of two- and three-spin clusters with isotropic exchange interaction. The exchange interaction was supposed to have a linear dependence of exchange integral on the order parameter.

It was found that in the case of strong elastic interaction in chains of paramagnetic clusters the spin crossover phase transition is of second order. But if the elastic interaction is weak then the phase transition may be of first order. The greater is the exchange interaction in paramagnetic clusters the lower is the temperature of spin crossover. Magnetic field effect on the temperature of spin crossover phase transition was calculated.

References

- [1] Lepine Y., Caille A., Laroche V., Phys. Rev.B., (1978), **18**, 3585—3592.
- [2] Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Romanenko G.V., Ikorskii V.N., Tretyakov E.V., Vasilevsky S.F., Sagdeev R.Z., Mol.Phys., (2002), **100**, 1107—1115.

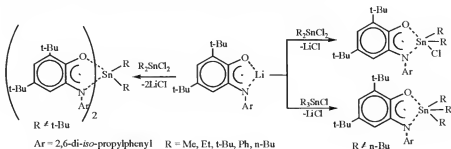
This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (Projects No. 07-03-00424 and No. 06-03-32742) and Program of Division of Chemistry and Material Sciences RAS (Project No. 5.1.1).

***o*-ИМИНОБЕНЗОСЕМИХИНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОЛОВА (IV)**

Мещерякова И.Н., Пискунов А.В., Абакумов Г.А.

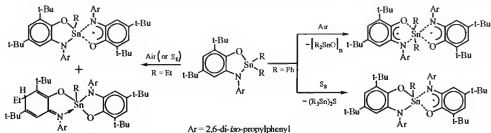
Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разувасва РАН, 603950, ул. Тропинина, 49, г. Нижний Новгород, Россия.
pial@iomc.ras.ru

Синтезирован ряд парамагнитных соединений олова (IV), содержащих один или два *o*-иминобензосемихиноновых и различные алкильные или арильные лиганды. Устойчивость данных производных к потере свободной валентности зависит от природы заместителей при атоме металла.



Соединения с фенильными и метильными лигандами у атома металла являются устойчивыми, и могут быть выделены в индивидуальном состоянии. Парамагнитные комплексы олова с R = Et, n-Bu, t-Bu быстро разлагаются в растворе, и возможно лишь зарегистрировать спектры ЭПР, принадлежащие данным продуктам. При замене одного из алкильных лигандов на атом галогена удается получить устойчивые комплексы, не зависимо от углеводородных заместителей при атоме олова.

Ди-фенил-бис(*o*-иминобензосемихинолят) олова (IV) образуется также при окислении ди-фенил-*o*-амидофенолята олова (IV) кислородом воздуха. При этом подобное соединение олова с этильными заместителями выделить не удается, а получено диамагнитное производное, содержащее иминоциклогекса-1,4-диенолятный и *o*-амидофенолятный лиганды. Это же соединение образуется и в случае реакции с серой. При окислении серой комплекса ди-фенилолова было получено парамагнитное производное, содержащее два *o*-иминобензохиноновых лиганда в различных редокс состояниях и один фенильный заместитель.



При прямом восстановлении *o*-иминобензохинона амальгамой олова в среде несольватирующего растворителя образуется соединение металла с двумя анион-радикальными и одним дианионным *o*-иминобензохиноновым фрагмент. В комплексе реализуется ферромагнитный обмен между парамагнитными лигандами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00711-а, № 07-03-00819-а), грантов президента РФ (NSH-4182.2008.3).

ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ДИМЕРНЫХ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА

Моргунов Р.Б., Курганова Е.В., Руднева Т.Н., Санина Н.А., Алдошин С.М.

Институт проблем химической физики РАН им. Н.Н. Семенова,
Черноголовка, Московская область, 142432, Россия
e-mail: morgunov2005@yandex.ru

Получены температурные зависимости магнитной восприимчивости (врезка на рис. 1) твердой фазы новых нитрозильных комплексов железа нескольких типов [1, 2]. Это позволило установить величину обменного взаимодействия J димеров железа в каждом типе комплексов и обнаружить систематическое уменьшение J с ростом расстояния между ионами железа (рис. 1). Полученные результаты позволяют предполагать, что обменное взаимодействие может быть разделено на прямое и косвенное взаимодействие, передаваемое через органические лиганды комплексов (рис. 1).

Часть обменного взаимодействия J_{direct} , спадающая с увеличением расстояния между ионами, может быть отнесена к прямому обменному взаимодействию, обусловленному перекрытием волновых функций ионов железа. Величину $J_{\text{indirect}} = 33 \text{ см}^{-1}$, к которой асимптотически стремится J , вероятно, следует относить к косвенному взаимодействию, которое не изменяется значительно в ряду исследованных комплексов.

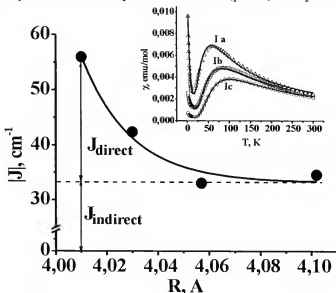


Рис. 1. Зависимость абсолютного значения обменного интеграла J между магнитными центрами в димере от расстояния между ионами железа. Точками показаны значения J , полученные из экспериментальных зависимостей магнитной восприимчивости с помощью их аппроксимации зависимостью Блинн-Бауэрс (см. на врезке). Сплошной линией показана аппроксимация экспоненциальной функции. Значение при 4.06 Å взято из [3].

Литература

- [1] Н.А. Санина, Т.Н. Руднева, С.М. Алдошин и др., Известия Академии Наук, Серия химическая, (2007), № 1, с. 28.
- [2] N.A. Sanina, T.N. Rudneva, S.M. Aldoshin et al., Inorganica Chimica Acta, (2006), 359, p. 570.
- [3] N. Sanina, S. Aldoshin, T.Rudneva et al., J. of Molecular Structure, (2005), 752, p. 110.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ

Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З.

Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск,
Россия, 630090, ул. Институтская 3а,
E-mail: Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru

В сообщении обсуждаются идеи, касающиеся возможного направления развития фундаментальных исследований в области молекулярного магнетизма, рассматриваются перспективы практического использования результатов данной научной области и той роли, которую они призваны сыграть в современном обществе.

ENANTIOPURE CHIRAL FERROMAGNETS FOR THE OBSERVATION OF STRONG MAGNETO-CHIRAL DICHROISM

*Train C.¹, Gheorghe R.¹, Krstic V.^{2,3}, Chamoreau L.-M.¹,
Ovanesyan N.S.⁴, Rikken G.³, Gruselle M.¹ Verdaguer M.¹*

¹Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires, UMR 7071, IFR 2769, UPMC, case 42, 4 place Jussieu, F-75252 Paris cedex 05

²Trinity College Dublin, Centre for Research on Adaptive Nanostructures and Nanodevices, Dublin 2, Ireland

³Laboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés, CNRS/INSA/UPS, B.P. 14245, F-31400 Toulouse, France

⁴Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Science, Moscow Region, 142432 Chernogolovka, Russia

Materials science is moving towards the synthesis, the study and the processing of new materials presenting well-defined and complex functions, programmed *ab initio*. The synthesis of new multifunctional materials is one of the important challenges. Herein we report the first measurement of a strong magneto-chiral dichroism in an enantiopure chiral ferromagnetic material. Magneto-chiral dichroism is a physical property which arises, at second order, from the coexistence in a material of spatial asymmetry and magnetisation. We describe the *ab initio* synthesis, the crystal structure, the magnetic and the optical properties of an enantiopure chiral ferromagnet. Through enantioselective self-assembly, a resolved chiral quaternary ammonium cation imposes the absolute configuration of the metal centres within chromium-manganese two-dimensional oxalate layers. The ferromagnetic interaction between chromium(III) and manganese(II) ions leads to a 7K Curie temperature. The magnetochiral dichroic effect, measured on a unique experimental set up, is enhanced by more than one order of magnitude in the ferromagnetic phase.

Supported by the UPMC, CNRS, and RAS. The authors acknowledge funding from DFG Schwerpunktprogramme «Molekularer Magnetismus» (SPP 1137), funding from CNRS/RAS Joint Research Program (project N° 16332) and from the RFBR grant No 05-03-33026.

ВЛИЯНИЕ ФОТОАКТИВНОГО СОЛЬВАТА НА МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{Cl}$ ПО ДАННЫМ ЭПР

Овчинников И.В., Иванова Т.А., Волоцкой В.О., Иванова Г.И.

Казанский физико-технический институт КНЦ РАН, 420029, Казань,
Россия, ул.Сибирский тракт, 10/7, E-mail: Ovchinnikov@mail.knc.ru

Молекулярные системы, физические свойства которых контролируются и переключаются слабыми внешними воздействиями, интересны как с научной, так и с практической точки зрения. К таким системам относятся соединения Fe(III) с близко расположенными электронными термами разной спиновой мультиплетности, изменяющие спиновое состояние иона железа под действием температуры, давления или света. В данной работе изучено изменение магнитных свойств парамагнитных центров Fe(III) в соединении $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{Cl}$ при введении фоточувствительного сольвата $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NH}_5\text{C}_6$ (азобензол) и при последующем облучении системы.

Установлено, что в исходном порошкообразном $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{Cl}$ ионы Fe(III) находятся в высокоспиновом состоянии ($S = 5/2$), а образуемые ими координационные узлы FeN_4O_2 характеризуются параметром тонкой структуры $D > 0.3\text{см}^{-1}$ и значительными ромбическими искажениями ($E/D \sim 1/3$). В замороженном растворе данных комплексов в толуоле или хлороформе ионы Fe(III) становятся низкоспиновыми ($S = 1/2$, $g_{\perp} = 2.183$, $g_{\parallel} = 1.934$), что мы связываем с изменением степени искажений комплексов вследствие влияния молекул растворителя.

Введение в качестве сольвата азобензола приводит к нескольким возможным вариантам сценария в зависимости от положения сольвата:

— перераспределению электронной плотности между ионами Fe(III) и атомом азота лиганда, сопровождающемуся образованием Fe(II) и азотного радикала с параметрами $g = 2.008$ и $A = 15.5$ э; с понижением температуры спектр азотного радикала трансформируется обратимо в спектр низкоспинового Fe(III) с параметрами $g_1 = 2.025$, $g_2 = 2.007$, $g_3 = 1.983$, то есть наблюдается вальентная таутомеризация;

— переходу части высокоспиновых комплексов в низкоспиновое состояние с параметрами спектра ЭПР $g_{\perp} = 2.223$, $g_{\parallel} = 1.921$; облучение светом длиной волны в диапазоне 260—390 нм приводит к увеличению относительного содержания низкоспиновых парамагнитных комплексов;

— наблюдению одиночной слегка анизотропной линии ЭПР с $g_{\text{эф}} = 2$ и $\Delta H = (200\text{—}400)$ эрстед, с интегральной интенсивностью, увеличивающейся с повышением температуры; можно предположить, что наблюдаемые особенности температурной зависимости связаны с образованием обменно-связанных пар азотных радикалов с антиферромагнитным характером обмена.

Обсуждаются возможные модели возникающих при введении азобензола парамагнитных центров, связанные с различием в структурных позициях молекул азобензола, а также влияние на наблюдаемые свойства процесса фотооблучения.

Работа выполнена частично при поддержке РФФИ (грант 08-02-01348).

ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ КООРДИНИРОВАННОГО 3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛА — ПУТЬ К ФОРМИРОВАНИЮ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПИРАЗОЛАТ-МОСТИКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Перова Е.В., Яковлева М.А., Неведов С.Е.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия, Ленинский пр-кт, 31, 119991, e-mail: sneft@igic.ras.ru

Изучены синтетические подходы к получению би-, полиядерных гетерометаллических комплексов переходных металлов в реакциях с моноядерными соединениями, содержащими координированный 3,5-диметилпиразол (Hdmpz).

Показано, что взаимодействие хлорида железа (II) с 3 молями Hdmpz приводит к образованию необычного тетраэдрического комплекса $[(\text{Hdmpz})_3\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}]\text{Cl}(\text{1})$ окисление которого кислородом воздуха даст $[(\text{Hdmpz})_3\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2](\mu\text{-O})(\text{2})$. 2 неожиданно получен в результате полного депротонирования молекулы воды в мягких условиях (MeCN, 22 °C) в реакции $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 3 Hdmpz. Атомы водорода координированной молекулы воды связываются в комплекс $(\text{HdmpzH})\text{Cl}$. Обнаружено, что реакции **1** с $\text{M}_2(\mu\text{-OOCBu})_4(\text{NEt}_3)_2$ (M=Zn(3), Cu(4), Ni(5), Co(6)) на воздухе дают трехядерный комплекс $(\text{Hdmpz})_3\text{Fe}_3(\mu\text{-O})(\mu\text{-OOCBu})_6$ и моноядерные $(\text{Hdmpz})_2\text{MCl}_2$ (M=Zn, Ni, Co(7)), а также $\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-dmpz})\text{Cl}_2(\text{Hdmpz})_2$. 7 реагирует с 0.5 молями 3, давая гетерометаллический пиразолат-мостиковый димер $\text{CoZn}(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCBu})_2$, изоструктурный полученным ранее димерам $\text{M}_2(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCBu})_2$ (M=Zn, Co(8)). Аналогичная реакция с 4 приводит к 8 и $(\text{CuCl}_4)(\text{HNEt}_3)_2$.

В отличие от пивалатов и ацетатов цинка, меди, никеля и кобальта, для которых показано возникновение пиразолат-мостиковых би- и полиядерных комплексов в реакциях с Hdmpz [1], ацетат и пивалат палладия (II) дают моноядерные плоско-квадратные комплексы $[\text{Pd}(\text{Hdmpz})_4](\text{OOCR})_2$ (R=Me(9), Bu'(10)), реагирующие с гетерометаллическими димерами-фонариками $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}$ (M=Zn, Ni, Co) с образованием пиразолат-мостиковых димеров $\text{Pd}_2(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCR})_2$ (R=Me(11), Bu') и ацетатов соответствующих металлов. И, наконец, в реакциях 9 с 4 и 5 при комнатной температуре в бензоле выделены гетерометаллические пиразолат-мостиковые димеры $\text{PdM}(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCBu})_2$ (M=Cu, Ni) в которых атомы металлов имеют плоско-квадратное окружение, а для 6 получен линейный трехядерный комплекс $\text{Pd}(\mu\text{-dmpz})_4\text{Co}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCBu})_2$. Таким образом, депротонирование координированного Hdmpz происходит в мягких условиях, причем состав и строение продуктов реакции определяются природой используемого переходного металла.

Литература

[1] S.E. Nefedov. Russian Journal of Inorganic Chemistry, (2006), 51, Suppl. 1, p. S49

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ (пр. № 1 и № 8) и РФФИ (08-03-01063, 08-03-90455).

ОСОБЕННОСТИ СИММЕТРИЙНОГО АНАЛИЗА МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКОВ

Петров С.Б.

Уральский гуманитарный институт, 620078, Екатеринбург, ул. Комсомольская 63,
E-mail: sbpetrov@r66.ru

В монографии [1] на большом количестве примеров было показано, что магнитная структура кристалла описывается, как правило, одним неприводимым представлением его парамагнитной пространственной группы. Естественно предположить, что аналогичное симметричное описание магнитных структур применимо и к молекулярным магнетикам. Однако в данном случае классификация магнитных структур с помощью неприводимых представлений осложняется тем, что имеется большое количество атомов не связанных друг с другом операциями симметрии. Это приводит к неполному описанию магнитной структуры кристалла, и увеличивает количество подгрупповых параметров, определяемых при расшифровке нейтронограммы. Между тем, в молекулярных магнетиках нередко встречаются дополнительные операции симметрии, не входящие в состав пространственной группы кристалла. По видимому, первым обзором, посвященным анализу симметрии такого рода, была работа П.М. Зоркого и В.А. Копчика [2]. Они описали большое количество молекулярных кристаллов, обладающих дополнительной симметрией, и показали, что ее наличие не является случайным. В этой же работе П.М. Зоркий и В.А. Копчик отметили, что дополнительные операции симметрии являются локальными, поскольку охватывают не весь объем кристалла.

Учитывая симметрию молекул, составляющих молекулярный магнетик, и симметрию кристалла в целом можно построить пространственные группы, дополненные локальными операциями симметрии. Такие обобщенные пространственные группы не являются группами цветной симметрии, поскольку все их операции действуют в геометрическом пространстве кристалла. Элементы предлагаемых групп отличаются и от элементов гиперсимметрии, введенных в [2], поскольку они учитывают симметрию молекул кристалла, тогда как элементы гиперсимметрии отвечают за совмещение друг с другом молекул, находящихся в симметрично не связанных кристаллографических позициях.

Использование неприводимых представлений обобщенных пространственных групп для классификации магнитных структур молекулярных магнетиков может оказаться весьма полезным при расшифровке магнитных нейтронограмм.

Литература

- [1] Нейтроны и твердое тело: В 3-х т. Т. 2 / Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. — М.: Атомиздат, (1981). — 312 с.
[2] Зоркий П.М., Копчик В.А. Соврем. пробл. физ. химии, (1979), **11**, 113—183.

STRONG ANTIFERROMAGNETIC COUPLING WITHIN THE TRIANGULAR $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})$ AND TRIGONAL PRISMATIC $\text{Cu}_6(\mu_3\text{-O})_2$ CORES AND ITS DEPENDENCE ON THE POSITION OF THE CENTRAL $\mu_3\text{-O}$ LIGAND

Petrova M.M.^a, Zueva E. M.^a, McGrady J. E.^b, Kuznetsov An. M.^a

^a Kazan State Technological University, Kazan, Russia, 420015, 68 Karl Marx St.,

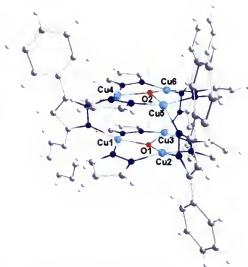
E-mail: petrova-2002@yandex.ru

^b University of Glasgow, Glasgow, UK, G12 8QQ, University Avenue, Joseph Black Building

The overall objective of our work is to establish the electronic consequences of bringing two oxide ligands into close proximity within a rigid Cu_6^{II} framework. In particular, we consider the possible outcomes of two-electron oxidation of a $\text{Cu}_6^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})_2$ system (the issue of metal- vs ligand-based oxidation). In this communication, we discuss the electronic properties of the parent complex $[\text{Cu}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-pz})_6(\mu\text{-}3,5\text{-Ph}_2\text{pz})_3]^-$, with a particular emphasis on the isotropic exchange coupling, both within and between the two Cu_3 triangles.

The computed values of J_{ij} for intra- and inter-triangle exchange suggest that coupling within the Cu_3 triangles is much stronger (more antiferromagnetic) than that between the two Cu_3 units. The dominance of antiferromagnetic coupling within a Cu_3 unit is explained by the smaller distance between the intra-triangle copper (II) ions and the high ability of the oxide ligand to mediate superexchange. According to our calculations, the average intra-triangle J_{ij} value is almost identical in complexes $[\text{Cu}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-pz})_6(\mu\text{-}3,5\text{-Ph}_2\text{pz})_3]^-$ and $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-pz})_3\text{Cl}_3]^{2-}$ possessing the trigonal prismatic $\text{Cu}_6(\mu_3\text{-O})_2$ and triangular $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})$ cores, respectively. It has been shown that pairwise interactions within a Cu_3 unit are very sensitive to the position of the central $\mu_3\text{-O}$ ligand relative to the plane defined by the three copper(II) ions. The isotropic exchange parameters were determined using spin-unrestricted density functional theory coupled with the broken symmetry approach.

The energies of the total spin states were computed by performing the full numerical diagonalisation of the 64x64 isotropic exchange Hamiltonian matrix. The consequences of using the simplified Hamiltonians (with reduced number of parameters) are discussed. It has been shown that the spectrum of energy levels has a pronounced band structure: four singlets and four triplets (total multiplicity 16) at low energy, four triplets and four quintets (total multiplicity 32) at intermediate energy, and a singlet, triplet, quintet, and septet (total multiplicity 16) at high energy. The band structure of the energy spectrum can be understood (within the framework of the perturbation theory) in terms of coupling between the electronic states of two Cu_3^{II} triangles. Theoretical magnetic curves constructed using different model spin Hamiltonians are presented.



This work was supported by a Royal Society (UK) joint project award.

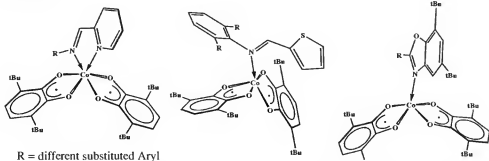
ВЫСОКОСПИНОВЫЕ БИС-*o*-СЕМИХИНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА (II) С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Поддельский А.И., Черкасов В.К., Абакумов Г.А.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Российская академия наук,
Нижний Новгород, Россия, 603950, ул. Тропинина 49,
aip@iomc.ras.ru

Комплексы переходных элементов, содержащие парамагнитные *o*-бензосемихиноновые, *o*-иминобензосемихиноновые лиганды, на протяжении последних тридцати лет являются объектами интенсивных исследований вследствие широкого разнообразия демонстрируемых ими структурных типов, химических и магнетохимических свойств [1—4]. Наличие большого числа возможных каналов магнитных взаимодействий в поли-*o*-семихиноновых комплексах переходных элементов делает их удобными объектами для исследования магнито-структурных корреляций, поиска молекулярных магнетиков, и т. д.

В настоящей работе обсуждается синтез, строение и магнитные свойства ряда бис-*o*-бензосемихиноновых комплексов кобальта, содержащих помимо парамагнитных *o*-бензосемихиноновых анион-радикальных лигандов нейтральные донорные моно- и бидентатные кислород-, азот- и сера-содержащие лиганды.



Большинство полученных комплексов содержат высокоспиновый кобальт (II) ($S = S = 3/2$), связанный с двумя анион-радикальными лигандами. Величина и характер обменного взаимодействия зависят от геометрии комплекса и природы нейтрального донорного лиганда.

Литература

- [1] Pierpont, C.G., *Coord. Chem. Rev.* (2001), **219**—221, 415—433.
- [2] Poddel'sky, A.I.; Cherkasov, V.K.; Abakumov, G.A., *Coord. Chem. Rev.* (2008), in press, doi:10.1016/j.ccr.2008.02.004.
- [3] Sato, O.; Tao, J.; Zhang, Y.-Z.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2007), **46**, 2152—2187.
- [4] Ovcharenko, V.I.; Gorelik, E.V.; Fokin, S.V.; Romanenko, G.V.; Ikorskii, V.N.; Krashina, A.V.; Cherkasov, V.K.; Abakumov, G.A., *J. Am. Chem. Soc.*, (2007), **129**, 10512—10521.

Настоящая работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных исследований (грант № 07-03-00711), Президентом РФ (гранты НШ-4182.2008.3 и МК-3523.2007.3), а также Фондом Содействия Отечественной Науке (А.И.П.).

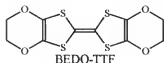
МАГНИТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ BEDO-TTF С $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ АНИОНАМИ, ГДЕ $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, (\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})$

*Прохорова Т.Г.¹, Симонов С.В.² Хасанов С.С.², Зорина Л.В.², Моргунов Р.Б.¹,
Курганова Е.В.¹, Бураков Л.И.¹, Шиббаева Р.П.², Язубский Э.Б.¹*

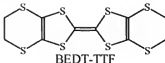
¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Моск. обл., Россия
prokh@icp.ac.ru

²Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Моск. обл., Россия

Среди молекулярных полифункциональных материалов, сочетающих проводимость и магнетизм, катион-радикальные соли на основе бис(этиленди-тио)тетратиафульвалена (BEDT-TTF) и некоторых его производных с парамагнитными гексацианометаллатными анионами $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ представлены достаточно широко [1—6]. Однако все эти соли являются полупроводниками. В этом контексте большой интерес представляет использование в качестве донора бис(этилендиоксо)тетратиафульвалена (BEDO-TTF), который как правило образует соли с металлической проводимостью [7].



BEDO-TTF



BEDT-TTF

Мы сообщаем о синтезе, кристаллической структуре, проводящих и магнитных свойствах семейства катион-радикальных солей общей формулы $\beta''\text{-(BEDO-TTF)}_x [\text{A}_x\text{M}(\text{CN})_6] \cdot G_{2-x}$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, (\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})$; $\text{A} = \text{K}^+$ или H_3O^+ ; $x \sim 0.5$; G — гостевая молекула растворителя (ацетонитрил или диметилформамид). Кристаллы получены методом электрокристаллизации. В структуре солей проводящие катион-радикальные слои чередуются со слоями комплексных анионов. Изучение проводящих свойств показало, что все кристаллы являются стабильными металлами до 4.2 К. Магнитные свойства исследованы методом ЭПР — спектроскопии и СКВИД — магнетометрии. Разделены вклады в магнитную восприимчивость носителей заряда в слоях BEDO-TTF и подсистемы локализованных магнитных моментов комплексов переходных металлов. Обнаружено, что в кристаллах с анионом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ при ~ 80 К, а в кристаллах с анионом $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ при ~ 30 К происходит магнитный переход, который сопровождается резким изменением параметров спектра ЭПР как в слоях BEDO-TTF, так и в подсистеме локализованных спинов комплексов переходных металлов. Установлено, что присутствие слоев BEDO-TTF влияет на магнитные свойства цианидных комплексов Fe и Cr.

Литература

- [1] P. Le Maguer, L. Ouahab, P. Briard et al. *Synth. Met.* **86** (1997) 1859.
- [2] L. Ouahab. *Coord. Chem. Rev.* **178—180** (1998) 1501.
- [3] A. Ota, L. Ouahab, S. Gohen, et al. *Chem. Mater.* **19** (2007) 2455.
- [4] M. Clemente-León, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós et al. *Inorg. Chem.* **40** (2001) 3526.
- [5] M. Clemente-León, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós et al. *Synth. Met.* **103** (1999) 2279.
- [6] R. Kanehama, Y. Yoshino, T. Ishii et al. *Synth. Met.* **133—134** (2003) 553.
- [7] T.G. Prokhorova, S.V. Simonov, S.S. Khasanov et al. *Synth. Met.* **158** (2008) (doi: 10.1016).

СПИН-ПЕРЕХОДНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Fe(III) С ГЕТАРИЛФОРМАЗАНОМ В ИОНООБМЕННОМ ПОЛИМЕРЕ

Вишневская Г.П.¹, Овчинников И.В.¹, Фролова Е.Н.¹, Первова И.Г.²,
Резниских З.Г.²

¹ Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Казань, Россия,
420029, Сибирский тракт, 10/7, frolova@mail.knc.ru

² Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург,
Россия, 620100, Б-32, Сибирский тракт, 37, biosphera@usfeu.ru

Впервые методом ЭПР наблюдаются и исследованы особенности спин-переходных процессов между высокоспиновыми (ВС, $S = 5/2$) и низкоспиновыми (НС, $S = 1/2$) комплексами железа (III) с гетарилформазаном, иммобилизованных на ионообменном полимере АН-18. Экспериментальные спектры согласуются с теоретическими при условии аксиального искажения симметрии НС комплексов, а для ВС комплексов при условии сильных кристаллических полей ($D \gg h\nu$) с учетом аксиальных (D) и ромбических (E) компонент тонкой структуры. Анализ температурных зависимостей ширин линий и интегральных интенсивностей спектров ЭПР ВС и НС комплексов позволил выделить три температурных интервала осуществления спин-переходного процесса: (450—280 К) — подготовительный период, (280—180 К) — начало спиновых переходов и (180—100 К) — полная реализация процесса.

Показано, что в подготовительном периоде происходит перераспределение ВС и НС комплексов в порах, вызывающее увеличение их локальных концентраций в кластерах без изменения общего содержания каждого вида комплексов. В результате происходит усиление диполь-дипольных и обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в кластерах, что отражается на температурных зависимостях ширин линий ЭПР ВС и НС комплексов. Произведены оценки величин локальных концентраций и частот спинового обмена. Спин-переходные процессы при понижении температуры приводят к изменению количества ВС и НС комплексов в пользу последних сначала в отдельных порах, а затем и по всему объему полимерной матрицы.

Для ВС комплексов наблюдаются эффекты, связанные со сдвигом их сигнала ЭПР в процессе изменения температуры и продолжительностью хранения образцов. Эти эффекты, обусловленные в основном изменением количества молекул растворителя в фазе полимера, оказывают влияние на спин-переходные свойства системы.

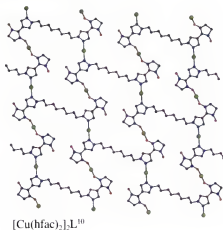
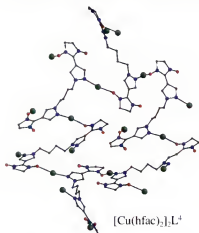
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 07-03-12050офи и № 08-03-13512офи_ц).

NONRIGID HETEROSPIN SYSTEMS CONTAINING BIRADICALS

Romanenko G.V., Fokin S.V., Tolstikov S.E., Sagdeev R.Z.

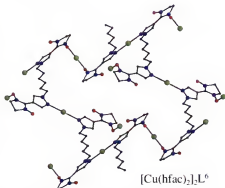
International Tomography Center, Russian Academy of Sciences, 3A Institutskaya Str.,
630090 Novosibirsk, Russian Federation; E-mail: romanenko@tomo.nsc.ru
REC MDEST, Novosibirsk State University

Previously, it was shown that 1-alkylpyrazol-4-yl-substituted nitronyl nitroxides L^R are coordinated to copper(II) hexafluoroacetylacetonate $Cu(hfac)_2$ to form (1-D) chain polymers exhibiting magnetic anomalies similar to spin transitions. These anomalies are provoked by temperature dependent structural reorganization of coordination units containing $\{>N-O\cdots Cu^{2+}\cdots O-N<\}$ or $\{>N-O\cdots Cu^{2+}\}$ exchange clusters, in which the changing of distances between paramagnetic centers ($Cu-O_{NO}$) reach more then 0.4 Å and cause the changing of exchange interaction character [1].



It was suggested that highly dimensional heterospin structures may be derived by cross-linking of chains with polymethylene bridges; for this, we employed biradicals $L^R-(CH_2)_n-L^R(L^n)$, where $n \geq 4$, in accordance with model calculations. The number of complexes were synthesized and it was found that in $[Cu(hfac)_2]_2L^8$ and $[Cu(hfac)_2]_2L^{10}$, the $(CH_2)_8$ and $(CH_2)_{10}$ bridges link chains into layers, while the shorter $(CH_2)_4$ and $(CH_2)_6$ bridges provoke the formation of framework structures.

Structural and magnetochemical investigations of these complexes show the shift of stereochemical nonrigidity from coordination units in $Cu(hfac)_2L^R$ to polymethylene fragments in complexes with biradicals $[Cu(hfac)_2]_2L^n$. So, no anomalies in the curves $\mu_{eff}(T)$ were found, as opposed to the chain polymeric complexes $[Cu(hfac)_2]L^R$.



References

- [1] V.I. Ovcharenko et al., *Zh. Strukt. Khim.*, 2002, 43, 163; *Mol. Phys.*, (2002), **100**, 1107; *Inorg. Chem.*, (2004), **43**, 969; *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, 2004, 2304.

This work was supported by RFBR (08-03-00025, 06-03-32742), CRDF, RAS, and SB RAS grants.

THE LOCAL SPIN TRANSITIONS IN POLYMERIC CHAIN COPPER(II) COMPLEXES WITH NITRONYL NITROXIDE RADICALS: SITUATIONS WHEN THE ISOTROPIC EXCHANGE MODEL CANNOT BE APPLIED

Zueva E.M., Ryabikh E.R., Kuznetsov An.M.

Kazan State Technological University, Kazan, Russia, 420015, 68 Karl Marx St.,
E-mail: zueva_e@kstu.ru

Herein, we present a theoretical study on the magnetism of the polymeric chain complexes of $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ (hfac — hexafluoroacetylacetonate anion) with nitronyl nitroxide radicals, whose single crystals are molecular prototypes of thermally controlled magnetic switches. These systems have been recently synthesised and characterised in the group of Ovcharenko [1]. It has been shown that polymeric chains have either “head-to-tail” ($R = \text{Me}$) or “head-to-head” ($R = \text{Et, Pr, Bu}$) motif, depending on the nature of the alkyl substituent R introduced into the nitronyl nitroxide ligand. In the 130–230 K temperature range, the single crystals of these compounds, called “breathing crystals”, undergo a phase transition resulting in structural reorganisation of coordination units $\text{CuO}_4\text{N}_{6-\pi}$. It has been assumed that changes in the geometry of the Jahn-Teller coordination polyhedra induce the inversion of the spin levels of the $\text{Cu}^{2+}-\text{O}_L^+$ (“head-to-tail”) or $\text{O}_L^+-\text{Cu}^{2+}-\text{O}_L^+$ (“head-to-head”) exchange clusters and, thus, cause a sudden change in the effective magnetic moment [1]. The goal of the present work is to establish whether 1) the exchange interactions between the unpaired electrons of paramagnetic centres in $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^R$ are localised within the $\text{Cu}^{2+}-\text{O}_L^+$ or $\text{O}_L^+-\text{Cu}^{2+}-\text{O}_L^+$ clusters; 2) the experimental data can be rationalised within the framework of the isotropic exchange model.

Using spin-unrestricted density functional theory coupled with the broken symmetry approach, we have determined the exchange parameters and the energies of the spin levels for the smallest clusters $\text{L}^R-\text{Cu}(\text{hfac})_2-\text{L}^R$, as well as for more expanded clusters $\text{L}^R-\text{Cu}(\text{hfac})_2-\text{L}^R-\text{Cu}(\text{hfac})_2-\text{L}^R$. All calculations have been carried out on the experimental (X-ray) geometries obtained at temperatures before and after phase transition. Calculations on the five-electron clusters show that the J_{ij} values within the $\text{Cu}^{2+}-\text{O}_L^+$ or $\text{O}_L^+-\text{Cu}^{2+}-\text{O}_L^+$ fragments are close to those obtained for the smallest clusters; all other pairwise interactions are negligible. It has been shown that the coordination units found in polymeric chains with “head-to-tail” motif at both low and high temperatures adopt the geometries of their structural states differing in position of the Jahn-Teller axis in the coordination polyhedron. In this situation, the temperature dependence of the effective magnetic moment can be explained using the isotropic exchange Hamiltonian. In the case of polymeric chains with “head-to-head” motif, such a description is valid only at low temperatures. In the high-temperature phase, the coordination units adopt a non-rigid molecular structure corresponding to a weighted average of structural states. Thus, the isotropic exchange Hamiltonian cannot be applied for the description of the high-temperature magnetic behaviour.

References

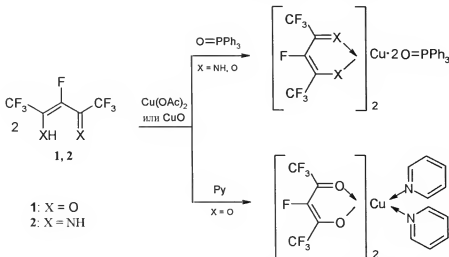
- [1] Ovcharenko V.I., Maryunina K.Yu., Fokin S.V., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Ikorskii V.N. Spin transitions in non-classical systems. Russian Chemical Bulletin, (2004), **11**, 2406.

КОМПЛЕКСЫ ГЕПТАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНА И 2-АМИНО-4-ИМИНОГЕПТАФТОР-2-ПЕНТЕНА МЕДИ (II) С ТРИФЕНИЛФОСФИНОКСИДОМ И ПИРИДИНОМ

Филякова Т.И., Салоутина Л.В., Слепухин П.А., Салоутин В.И., Чупахин О.Н.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения
Российской академии наук, Россия, 620041, Екатеринбург,
ГСП-147, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20.
Факс: (343) 374 5954. E-mail: saloutin@ios.uran.ru

Осуществлен синтез новых хелатных Cu^{II} комплексов гептафторацетилацетона **1** с трифенилфосфиноксидом и пиридином и 2-амино-4-иминогептафтор-2-пентена **2** с трифенилфосфиноксидом. Молекулярная и кристаллическая структура указанных комплексов изучена методом РСА. Установлено, что, в отличие от гексафторацетилацетона ($\text{асас-F}_6\text{H}$), который может давать устойчивые хелатные Cu^{II} комплексы с к. ч. от 4 до 6, ($\text{асас-F}_7\text{H}$) **1** образует стабильные хелатные Cu^{II} комплексы только с дополнительными электронодонорными лигандами, такими как Ph_3PO или Py (к. ч. = 6, центральный узел CuO_6 или CuN_2O_4). В случае аминовинилимина **2** образуются Cu^{II} комплексы с к. ч. = 4 (центральный узел CuN_4) как с дополнительным лигандом (Ph_3PO), так в его отсутствие.



Синтезированные комплексы перспективны для изучения их магнитных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа государственной поддержки ведущих научных школ РФ, грант НШ-3758.2008.3).

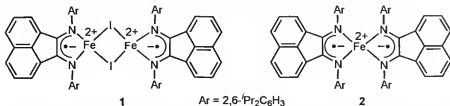
НОВЫЕ ВЫСОКОСПИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

Скатова А.А., Лукоянов А.Н., Хвойнова Н.М., Федюшкин И.Л., Фукин Г.К.

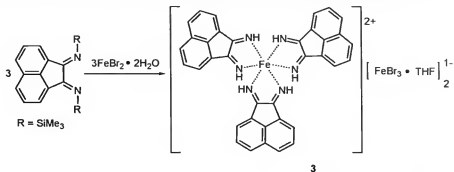
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, Россия
skatova@iomc.ras.ru

Известно, что α -дииминовые комплексы железа являются катализаторами реакций радикальной полимеризации, димеризации диенов, а также полимеризации олефинов. Кроме того, исследование электронного строения этих комплексов представляет огромный фундаментальный интерес [1, 2].

Нами были синтезированы новые комплексы железа на основе α -дииминовых лигандов: 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена (комплексы 1 и 2) и 1,2-бис[(триметилсилил)имино]аценафтена (комплекс 3).



Соединения 1 и 2 были получены по обменной реакции FeI_2 с одним и двумя эквивалентами калиевой соли лиганда соответственно и являются высокоспиновыми комплексами Fe(II) с парамагнитными лигандами. По данным магнетохимических исследований установлено, что в данных комплексах преобладающим является антиферромагнитный обмен металл—лиганд. В комплексе 3 ионы высокоспинового железа ($S = 2$) связаны с тремя нейтральными дииминовыми лигандами:



Молекулярные структуры соединений 1—3 были определены методом рентгеноструктурного анализа.

Литература

- [1] Muresan, N., Lu, C.C., Ghosh, M., Peters, J.C., Abe, M., Henling, L.M., Weyhermuller, T., Bill, E. and Wieghardt, K., *Inorg. Chem.*, (2008), **47**, 4579—4590.
- [2] Khushniyarov, M.M., Weyhermuller, T., Bill, E. and Wieghardt, K., *Angew. Chem Int. Ed.*, (2008), **47**, 1228—1231.

Авторы выражают благодарность Богомякову А.С. за выполнение магнетохимических измерений.

РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИРАДИКАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

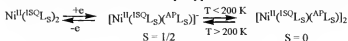
Смоляницов И.В.^а, Охлобыстин А.О.^б, Поддельский А.И.^с, Берберова Н.Т.^а

^а Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия, ул. Чехова, 41

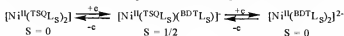
^б ФГОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия, ул. Татищева, 16, berberova@astu.org

^с Институт металлоорганической химии РАН, Н. Новгород, Россия, ул. Тропинина, 49

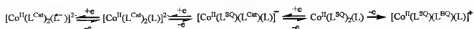
В работе рассмотрены окислительно-восстановительные превращения серии комплексов переходных металлов (Co, Ni, Pd, Pt), содержащих редокс-активные лиганды *o*-хиноидного типа (^{SQ}L) с различным M—X, Y координационным узлом (X = Y = N, S, O). Для комплексов никеля с N, O-, N, S-донорными лигандами ($Ni^{II}({}^{TSQ}L_O)_2$, $Ni^{II}({}^{TSQ}L_S)_2$) электрохимически фиксируются два последовательных одноэлектронных обратимых перехода по лигандам, приводящих к моно- и дианионным комплексам. При взаимодействии $Ni^{II}({}^{TSQ}L_S)_2$ с $Co(Cp)_2$ образуется парамагнитный комплекс $[Ni^{II}({}^{TSQ}L_S)(^{AP}L_S)Co(Cp)_2]$, где большая часть спиновой плотности локализована на МО с большой примесью АО атома серы лиганда ($g = 2.0528$). Понижение температуры приводит к димеризации мономерных фрагментов. Диамагнетизм димера обусловлен антиферромагнитным взаимодействием спинов мономерных частиц. Повышение температуры вызывает диссоциацию димера.



Процессы окисления в обоих случаях носят двухэлектронный характер. В отличие от $Ni^{II}({}^{TSQ}L_S)_2$, анодное окисление комплекса ($Ni^{II}({}^{TSQ}L_O)_2$) имеет обратимую природу, образующийся в процессе электролиза $[Ni^{II}({}^{TSQ}L_O)_2](ClO_4)_2$ ($S = 1$) малоустойчив и распадается вследствие декоординации *o*-иминоновых лигандов. В то же время *o*-дииминобензосемхиноновые комплексы ($[M^{II}({}^{TSQ}L_N)_2]$, M = Ni, Pt, Pd) характеризуются двумя обратимыми одноэлектронными стадиями окисления, приводящими к моно- и дикатионам. Генерация монокатионных комплексов приводит к образованию диамагнитных продуктов $[M^{II}({}^{DBSQ}L_N)(^{SQ}L_N)]_2$, содержащих два анион-радикальных фрагмента между которыми наблюдается антиферромагнитное взаимодействие. Комплекс никеля в растворе существует в виде димера. Электролиз раствора комплекса при потенциале восстановления второй волны ведет к накоплению в растворе мономерного комплекса $Ni^{II}({}^{TSQ}L_N)_2$. Исходя из электрохимических данных $[Pd^{II}({}^{DBSQ}L_N)(^{TSQ}L_N)]_2$ в растворе диссоциирован и существует в виде монокатиона. В катодной области для $Ni^{II}({}^{TSQ}L_N)_2$ наблюдаются две обратимых одноэлектронных стадии, ведущих к изменению редокс-состояния лиганда. Комплексы платины, никеля с S, S-лигандами выделены в моноанионной форме $[M^{II}({}^{TSQ}L_S)(^{BDT}L_S)](NBu_4)$ ($S = 1/2$). Для них наблюдаются две редокс-стадии протекающие по лигандам:



Особенностью высоко-спиновых комплексов $Co^{II}({}^{SQ}L)_2(L)$ является наличие нескольких редокс-стадий, обусловленных не только активностью *o*-семихинолатных (^{SQ}L), но и иминовых лигандов (L).



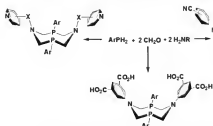
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (06-03-32442, 07-03-12101-офи), подпрограммы Президиума РАН «Дизайн молекулярных магнитоактивных веществ», грант президента РФ (МК-3523.2007.3), Фонд содействия отечественной науки (Поддельский А.И.).

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИДЕНТАНТНЫХ ДИФОСФИНОВ

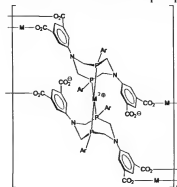
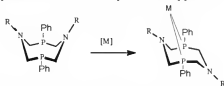
Спиридонова Ю.С., Карасик А.А., Синяшин О.Г.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
Россия, Татарстан, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, E-mail aik79@iopc.knc.ru

Пространственно упорядоченные системы из нескольких парамагнитных переходных металлов, связанных мостиковыми полидентантными лигандами представляют собой потенциальные магнитоактивные материалы. Для того чтобы найти



Исходные фосфиноаминокислоты, -пиридины и -нитрилы были получены в ходе конденсации бис(оксиметил)арилфосфинов с соответствующими функциональнозамещенными первичными аминами. При исследовании комплексообразующей способности аминометилфосфинов имеющих карбоксильные группы в заместителях у атомов азота было показано, что первоначально образуются комплексы по атомам фосфора.



Взаимодействие карбоксильных групп этих комплексов с дополнительными ионами переходных металлов приводит к мелкокристаллическим веществам, практически нерастворимым в органических растворителях. Данные ИК-, ЭПР-спектроскопии и элементного анализа указывают на образование полиядерных структур.

Аналогичным образом реакции комплексообразования аминометилфосфинов с нитрильными и пиридильными группами с безводными хлоридами двухвалентных солей меди, кобальта и никеля в качестве основного продукта дают соответствующие хелатные P,P'-комплексы LMCl₂.

Литература

[1] A.A. Karasik, R.N. Naumov, A.S. Balueva, Y.S. Spiridonova, O.N. Golodkov, H.V. Novikova, G.P. Belov, S.A. Katsyuba, E.E. Vandyukova, P.Lönnecke, E.Hey-Hawkins, Synthesis, structure, and transition metal complexes of amphiphilic 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctanes, O.G. Sinyashin // Heteroatom Chem. (2006). 17. — № 6. — P. 499—513.

Авторы благодарят Jacob Vaas за магнитные измерения и Кацубу С. А. и Грязнову Т. П. за анализ данных.

Авторы благодарны РФФИ (Грант No. 06-03-32754), гранту Президента России поддержки ведущих научных школ (Грант No. 3774.2008.3), Volkswagen Foundation (Грант No. I/82 020), Программы президиума РАН (No. 8, "Дизайн магнитоактивных соединений и материалов" за финансовую поддержку.

MAGNETIC PROPERTIES OF THE FULLERENE-CONTAINING SMM OF Mn₁₂ CLUSTER FAMILY

Spitsina N.G.¹, Makarova T.L.², Yagubskii E.B.¹

¹ Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russia;
E-mail: spitsina@icp.ac.ru

² Umea University, Department of Experimental Physics, 90187 Umeå, Sweden;
E-mail: tatiana.makarova@physics.umu.se

The family of manganese-based single molecular magnets is characterized by the highest blocking temperatures. For this reason, methods have been developed for their controlled modification in various ways, and new Mn₁₂-based magnets continue to be sought to improve the knowledge of this phenomenon. Development of new SMMs with tailor-made properties requires in first place designing and synthesis to be done by chemists as well as experimental characterization of their properties by physicists.

The preparation and physical characterization are reported for the Mn₁₂O₁₂(RCOO)₁₆(H₂O)₄ where R = C₆H₅ (Mn₁₂Bz); C₆F₅ (Mn₁₂F₅), and 1:1 complexes Mn₁₂F₅C₆₀ (1), Mn₁₂BzC₆₀ (2). We present a comparison of magnetic properties of Mn₁₂Bz, Mn₁₂F₅ and their molecular complexes containing [C₆₀]fullerene. Our results confirm the idea that the ligand structure significantly influences the QMT dynamics in Mn-12.

DC magnetic measurements were performed at a Quantum Design SQUID magnetometer (MPMS-XL-1) on microcrystalline powder samples. The dc magnetic susceptibility (χ_{dc}) data were collected in the 1.76–300 K range in a 0.01 T magnetic field. In these measurements all samples except Mn₁₂Bz displayed magnetic data as seen before by others. Specifically, differences between the zero-field cooled (ZFC) and field cooled (FC) magnetization data display the customary signatures of a blocking temperature at ~3 K. For Mn₁₂Bz the ZFC and FC magnetization curves split below $T_B \sim 16$ K. Magnetization vs applied dc field data show that this sample preserves non-linear magnetization up to 16 K. Moreover, Mn₁₂Bz is the only sample in the series which does not display quantum transitions in the 0–1 Tesla range. These observations are of fundamental importance and a promising step for potential applications of these materials in the information storage.

Magnetization values at 1 T correspond to 10 μ_B / molecule for Mn₁₂Bz and 6 μ_B / molecule for Mn₁₂F₅. Complexation with fullerenes reduces these values to 1.2 μ_B / molecule for both (1) and (2) complexes. However, fullerenes cause qualitative changes in the QMT dynamics. While in Mn₁₂Bz the QTs are absent and Mn₁₂F₅ demonstrates one QT at 8000 Oe, both (1) and (2) complexes “restore” the QTs at “classical” positions at 4000 and 8000 Oe. Addition C₆₀ to Mn₁₂F₅ increases the squariness of the hysteresis, i. e. one observes the *soft ferromagnet* \rightarrow *hard ferromagnet transition*. Apparently, the fullerenes provide an exchange pathway for the Mn interaction in (1).

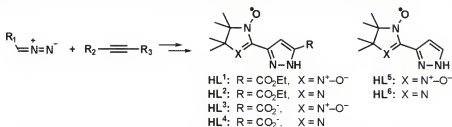
Even more dramatic changes are observed for the (2). The M(H) curve for the Mn₁₂BzC₆₀ sample does not return to the initial point after the cycle of 1T \rightarrow -1T \rightarrow 1T measurements. Magnetization progressively increases after each cycle of such measurements. We call the effect “**magnetization training**” drawing an analogy with the “magnetic training” in exchange-biased multilayers but emphasizing that magnetization rather than coercivity is trained in our system. In the attempt to explain this phenomenon, we recall that a direct connection exists between the orientation of C₆₀ molecules and the magnetic interactions in the fullerene-based magnets. We suggest that in the as-prepared polycrystalline samples the C₆₀ molecules are randomly oriented. Applying a magnetic field, we turn the C₆₀ molecules to a more preferential orientation. This hypothesis could be verified experimentally only by the *in situ* structural measurements in a strong magnetic field: removal the sample from the magnetometer restores the initial magnetic properties while the reinsertion triggers the new cycle of magnetization training.

КОМПЛЕКСЫ Cu(II) СО СПИН-МЕЧЕНЫМИ ПИРАЗОЛАМИ

Толстиков С.Е., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Овчаренко В.И.

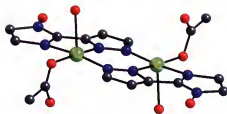
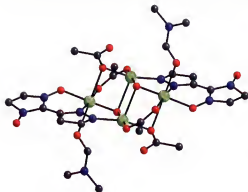
Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, Россия, 630090, ул. Институтский 3а, E-mail: tsc@tomo.nsc.ru

Пиразол-замещенные нитронил- и иминонитроксилы активно используют в дизайне гетероспиновых структур, что стимулирует развитие методов их направленного синтеза. Недавно, на основе реакции 1,3-диполярного присоединения осуществлен синтез спин-меченых пиразолов **HL¹**, **HL²**, **HL³**, **HL⁴** [1] и получены первые полиядерные комплексы Cu(II) с ними [2]. В продолжение этих исследований установлено, что при реакции ацетата Cu(II) с **HL¹** и **HL²** происходит расщепление сложноэфирной группы и выделение в твердую фазу биядерных комплексов Cu₂(H₂O)₂(L³)₂·2DMF и Cu₂(DMF)₂(L⁴)₂. В случае **HL¹** трансформация парамагнитного лиганда протекает без затрагивания свободной валентности.



Реакция **HL⁵** и **HL⁶** с ацетатом Cu(II) приводит к самосборке гетероспиновых комплексов — тетраядерного Cu₄(OH)₂(OAc)₄(DMF)₂(L³)₂ и биядерного Cu₂(OAc)₂(H₂O)₂(L⁶)₂, соответственно.

Магнитное поведение Cu₄(OH)₂(OAc)₄(DMF)₂(L³)₂ определяют доминирующие обменные взаимодействия антиферромагнитного характера. Магнитные



свойства Cu₂(OAc)₂(H₂O)₂(L⁶)₂ отражают конкуренцию антиферромагнитного и ферромагнитного вкладов, последний из которых обусловлен взаимодействием электронов в обменных каналах Cu(II) → N = C–N–O.

Литература

- [1] Е.В. Третьяков, С.Е. Толстиков, Г.В. Романенко, Ю.Г. Шведенков, Изв. АН, Сер. хим., (2005), № 9, 2105—2116.
- [2] E.V. Tretyakov, S.E. Tolstikov, E.V. Gorelik, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov, V.I. Ovcharenko, Polyhedron, (2008), 27, 739—749.

Работа поддержана грантами РФФИ (06-03-32157, 08-03-00025, 06-03-32742), Президента РФ (НШ-1213.2008.3), РАН и СО РАН.

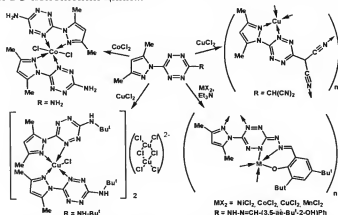
СИНТЕЗ ПОЛИАЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ И КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ 1,2,4,5-ТЕТРАЗИНА

Толщина С.Г., Ииметова Р.И., Игнатенко Н.К., Слепухин П.А., Русинов Г.Л.

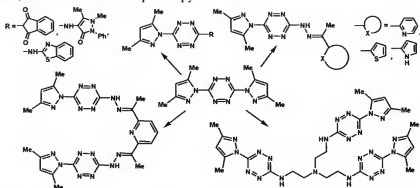
Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера РАН, г. Екатеринбург,
Россия, 620119, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20. E-mail: rusinov@ios.uran.ru

Богатые гетероатомами лиганды на основе 1,2,4,5-тетразина перспективны для использования в качестве гетероциклических спейсеров между парамагнитными ионами металлов. Кроме того, низко расположенная π^* МО тетразина способствует его легкому восстановлению до анион-радикала и образованию комплексов с электронодонорными молекулами.

Показано, что 3-R-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразины образуют с катионами 3d-металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и др.) комплексы в виде мономеров, а также координационных полимеров или олигомеров в зависимости от строения заместителя в 3 положении цикла.



С целью построения гетероспиновых систем, сочетающих катионы 3d- и 4f-металлов или катион металла и органический радикал, синтезированы новые 3-R-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразины, а также их радикалсодержащие комплексы с тетраэтилофульваленом.



Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 07-03-96112-р_урал а, РФФИ 07-03-96113-р_урал а и в рамках государственной программы поддержки ведущих научных школ (НШ-3758.2008.3).

**РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ
 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Me}_x\text{S}_2$ (Me—V, Fe)**

*Фоменко С.В., Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Соколов В.В.,
Крючкова Н.А.*

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия,
630090, Проспект Академика Лаврентьева, 3, e-mail: fomenkosv@ngs.ru

Слоистые дисульфиды хрома меди ($\text{CuCr}_{1-x}\text{Me}_x\text{S}_2$, где Me — V, Fe) являются магнитными полупроводниками, обладающими гигантским магнитосопротивлением, заключающимся в резком падении величины электросопротивления вещества при приложении к нему магнитного поля, и количественно оцениваемом следующим образом:

$$\delta H = (\rho(H) - \rho(0))/\rho(H),$$

где $\rho(0)$ — удельное сопротивление вещества в отсутствии поля; $\rho(H)$ — удельное сопротивление вещества в магнитном поле.

Гигантское магнитосопротивление этих веществ объясняют их пространственным строением: ромбоэдрическая решетка состоит из чередующихся октаэдров атомов серы с атомами хрома в центре и тетраэдров атомов серы с атомами меди в центре.

В исходном веществе CuCrS_2 могут присутствовать две фазы: $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}_2^{4-}$ и $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}\text{S}_2^{4-}$ — с существованием второй связывают дополнительный магнитный момент. Замещение атомов хрома 3d-переходными металлами, предположительно, стабилизирует фазу Cu^{2+} , что увеличивает величину гигантского магнитосопротивления.

Целью проводимых рентгеноспектральных исследований является изучение изменения электронного строения слоистых дисульфидов хрома меди в зависимости от количества замещающего 3d-металла.

В настоящей работе проведено комплексное рентгеноспектральное исследование интеркалированных дисульфидов хрома меди $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x = 0,05—0,40$). Были получены рентгеновские эмиссионные K α -спектры (переход 1s-2p) серы, хрома, ванадия, меди, позволяющие судить об изменении зарядового состояния атомов, входящих в состав изучаемых сульфидов. Изучены рентгеновские K β_1 -спектры (переход 1s-3p), K β_2 -спектры (переход 1s-3d) и L α -спектры (переход 2p-3d), несущие информацию о занятых валентных электронных состояниях интеркалированных дисульфидов. Получены K-спектры поглощения атомов переходных металлов (Cu, Cr, V), показывающие характер распределения свободных электронных состояний в этих соединениях.

На основе полученных спектров построены полные рентгеновские спектры в единой шкале энергий связи, иллюстрирующие характер распределения парциальных атомных плотностей Cu(3p3d), Cr(3p3d), V(3p3d), S(3p) в области занятых и свободных состояний дисульфидов хрома меди. Данные рентгеноспектральных исследований электронного строения дисульфидов хрома меди сопоставлены с существующими теоретическими представлениями об особенностях электронной структуры слоистых магнитных полупроводников.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ТВЕРДОФАЗНЫЙ ТЕРМОЛИЗ ГЕТЕРО- И ГОМОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПИВАЛАТОВ С КУБАНЫМ $\{M^II(O)_4\}$ ($M = Co, Ni$) ОСТОВОМ

Фомина И.Г., Богомяков А.С., Доброхотова Ж.В., Александров Г.Г.,
Жилов В.И., Икорский В.Н., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва,
Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 31. E-mail: fomina@igic.ras.ru

Разработаны способы управляемого синтеза кубаноподобных пивалатов с остовом $\{M^II(\mu^3-OR)_4\}$ ($M=Co, Ni$; $R=H, Me$): новых несимметричных изоструктурных кластеров $[M^II_4(\mu_3-OH)_4(\eta^1-OOCMe)_3(\mu-(NH_2)_2C_6H_2Me_2)_3(\eta^1-(NH_2)_2C_6H_2Me_2)_3]^+$ ($OOCMe_3$)- $4C_2H_5OH \cdot 1.5H_2O$ ($M = Co$ (1), Ni (2)) [1] и симметричного кластера $M^II_4(\mu_3-OMe)_4(\mu_2-OOCMe_2)(\eta^2-OOCMe_2)_2(MeOH)_4$ ($M=Co:Ni=2:3$ (3)), изоструктурного известного кубанам, где $M = Co$ (4), [2]; Ni (5), [3]. Обнаружено, что магнитные свойства несимметричных кубанов 1 (рис. 1а) и 2 (рис. 1б), проявляющих ферро- и ферри-магнитный тип спин-спиновых обменных взаимодействий, соответственно, коррелируют с характеристиками известного симметричного кубана 5, проявляющего ферромагнитный тип обмена [3]. При этом симметричный гетерометаллический кубан 3 (рис. 1в), как и известный кластер 4, проявляет антиферромагнитные свойства.

Показана возможность направленного получения сверхтонких пленок (оксидных и металлических, включая многослойные и наноразмерные структуры) «мягким» термолизом (до 450 °С) кластеров 1—5. Так, термолиз кластеров 1 и 2 в атмосфере азота ведет к оксидам MO . Термическое разложение кубановых структур 3—5 сопровождается внутримолекулярным редокс-процессом. В атмосфере азота случае комплекса 4 образуется оксид Co_3O_4 , а в случае комплекса 5 получается практически эквимольная смесь металлического Ni и оксида NiO . Продуктом разложения 3 в атмосфере азота является смесь металлического Ni и оксида CoO в соотношении $\approx 1.6:2.4$, тогда как на воздухе образуется смесь фаз NiO , Co_3O_4 и $NiCo_2O_4$.

Литература

- [1] Фомина И.Г., Доброхотова Ж.В., Александров Г.Г., Прошенкина О.Ю., М.Л. Ковба, А.С. Богомяков, Икорский В.Н., Новоторцев В.М., Еременко И.Л., *Изв. АН, Сер. хим.*, (2008), в печати.
- [2] Aromí G., Batsanov A. S., Christian P., Helliwell M., Parkin A., Parsons S., Smith A. A., Timco G.A., Winpenny R.E.P., *Chem. Eur. J.*, (2003), **9**, 5142.
- [3] Chaboussant G., Basler R., Gudel H.-U., Ochsnein S., Parkin A., Parsons S., Rajaraman G., Sieber A., Smith A.A., Timco G.A., Winpenny R.E.P., *Dalton Trans.*, (2004), 2758.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 07-03-00408, 07-03-00707, 08-03-00365, 08-03-00343), целевой программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

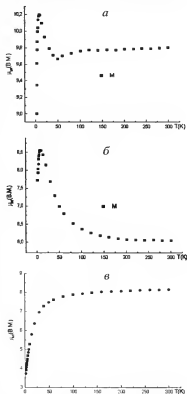


Рис. 1. Магнитные свойства кластеров 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНИТНЫЙ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬ $\text{phen}_2\text{Er}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\eta^2\text{-O}, \text{O}'\text{-OOCMe}_3)_2(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2$

*Фомина И.Г., Богомяков А.С., Александров Г.Г., Доброхотова Ж.В.,
 Овчаренко В.И., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.*

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва,
 Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 31. E-mail: fomina@igic.ras.ru

Разработаны эффективные способы синтеза биядерного молекулярного комплекса $\text{phen}_2\text{Er}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\mu_2\text{-O}, \text{O}'\text{-OOCMe}_3)_2(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2$ (**1**) из биядерного пивалата $\text{Er}_2(\mu_2\text{-OOCMe}_3)_4(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\text{HOOCMe}_3)_6\text{HOOCMe}_3$, а так же неорганических солей $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [1]. Согласно кристаллографическим данным рентгенофазового анализа комплекс **1** является изоструктурным аналогом биядерного комплекса $\text{phen}_2\text{Sm}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\mu_2\text{-O}, \text{O}'\text{-OOCMe}_3)_2(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2$ (**2**) (рис. 1), строение которого установлено полным рентгеноструктурным исследованием [1].

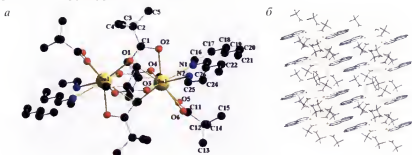


Рис. 1. Строение молекулы **2** (а) и фрагмент упаковки молекул **2** (б) в кристалле

Обнаружено, что образцы комплекса **1**, полученные из разных синтезов, воспроизводимо претерпевают индуцированный полем антиферромагнитный переход ниже 4 К (рис. 2). Таким образом, предполагается, что комплекс является первым молекулярным магнитным переключателем.

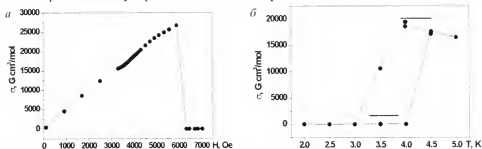


Рис. 2. Зависимость намагниченности от поля (а) и от температуры в поле $H = 7000$ Э (б) для **1**.

Литература

[1] Доброхотова Ж.В., Фомина И.Г., Александров Г.Г., Великодный Ю.А., Икорский В.Н., Богомяков А.С., Пунтус Л.Н., Новоторцев В.М., Еременко И.Л., Журнал неорганической химии, (2008), в печати.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 07-03-00408, 07-03-00707, 08-03-00365, 08-03-00343, 06-03-32742), целевой программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

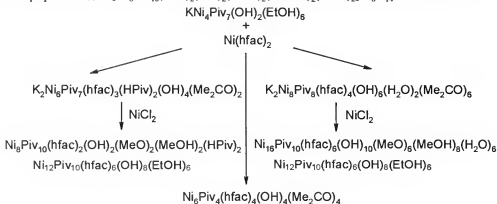
ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТНО-ПИВАЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ni(II) — НОВЫЕ «МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ ОДНОЙ МОЛЕКУЛЫ»

Фурсова Е.Ю., Кузнецова О.В., Овчаренко В.И., Романенко Г.В.,
Богомяков А.С.

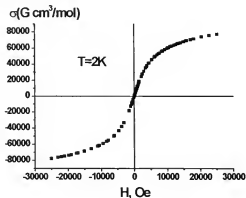
Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3а.

Факс: (383) 333 1399. E-mail: olya@tomo.nsc.ru

Взаимодействием $\text{KNi}_4\text{Piv}_7(\text{OH})_2(\text{EtOH})_6$ с $\text{Ni}(\text{hfac})_2$ получены первые полиядерные разнолигандные комплексы, содержащие одновременно как пивалат- так и гексафторацетилацетонат-анион в качестве лигандов. Для всех соединений определена молекулярная и кристаллическая структура. Исследование магнитных свойств соединений показало, что при понижении температуры они проявляют тенденцию к ферромагнитному упорядочению. Кооперативное магнитное упорядочение зарегистрировано для $[\text{Ni}_8\text{Piv}_{10}(\text{hfac})_2(\text{OH})_2(\text{MeO})_2(\text{MeOH})_2(\text{HPiv})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ ниже 2.5°K .



Зависимость намагниченности от магнитного поля для $\text{Ni}_8\text{Piv}_{10}(\text{hfac})_2(\text{OH})_2(\text{MeO})_2(\text{MeOH})_2(\text{HPiv})_2$



Литература

[1] Е.Ю. Фурсова, О.В. Кузнецова, В.И. Овчаренко, Г.В. Романенко, А.С. Богомяков. Полиядерные разнолигандные комплексы Ni^{II} , содержащие пивалатный и гексафторацетилацетонатный лиганды // Изв. АН, Сер. хим., (2008) (в печати).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (грант 08-03-00038, 08-03-00025), CRDF (RUE1-2839-NO-06), НОЦ НГУ, грантом Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-1213.2008.3), РАН, УрО РАН и СО РАН.

SPIN SYSTEMS BEDT-TTF^{+1/2} AND Dy³⁺ IN NOVEL ORGANIC SEMICONDUCTOR (BEDT-TTF)₂Dy(NO₃)₄: EPR AND SQUID STUDIES

Shvachko Yu.N.¹, Starichenko D.V.¹, Korolyov A.V.¹, Kushch N.D.²

¹Institute of Metal Physics, Russian Academy of Sciences, Ural Division,
620219 Yekaterinburg, Russia; yurii.shvachko@imp.uran.ru

²Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Moscow region, 142432 Chernogolovka, Russia

The discovery of the first magnetic metal (ET)₃[MnCr(C₂O₄)₃] with weak ferromagnetism at T_c = 5,5 K stimulate search for hybrid materials with higher T_c. New challenge is to develop organometallic conductors where 4f-electrons are incorporated into a conduction π -electron system. It was found in BEDT-TTF (>5-Bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene) salt with complex anion Ho(NO₃)₅²⁻ that small amount of mixing between 4f- and π -ligand orbitals to give rise to intermolecular antiferromagnetic interaction. The influence of Dy³⁺ 4f-electrons on conducting electrons in (ET)₅(Dy(NCS)₆NO₃)·C₂H₅OH was also discussed [1].

In current work we study co-existing spin sub-systems of anion- and cation- layers in novel conductor (ET)₂Dy(NO₃)₄ in order to clarify their magnetic interactions.

By using EPR and SQUID methods consistent information about spin ensembles of quasi-2D organic semiconductor (ET)₂Dy(NO₃)₄ has been obtained. The hopping spin moments with S=1/2 in the conducting ET layer contribute to EPR signal. On contrary, the localized magnetic moments J=15/2 of Dy³⁺ dominate in $\chi_p(T)$ measured by SQUID. The resistivity revealing thermo activated hopping mechanism correlate with EPR intensity and linewidth in the vicinity of T=197 K. Both $\rho(T)$ and $\Delta B(T)$ curves directly indicate the phase transition. Lower temperature state is attributed to paramagnetic insulator. At T>197 K EPR data are in good agreement with semiconducting properties. We are inclined to the interpretation in terms of semiconductor-insulator (Se-I) phase transition. Due to different amount of disorder in anion layer while cooling and heating one can distinguish these regimes on EPR characteristics as hysteresis in semiconducting state.

Presented experimental results serve in favor of dominant role of anion arrangement. Despite the variety of cation-radical packing in ET-based conductors with polyhedral anions, their magnetic properties at high temperatures T>100 K are ruled by structural motif of polyhedrons. In turn, the fine features of anion arrangement are very sensitive to weak interactions such as hydrogen bonds with solvent molecules and terminal ethylene groups of cation-radical and/or magnetic interactions. Fine tuning of polyhedrons lead to Me-Me' and Me-I phase transitions as observed earlier at T=203 K in (BEDO-TTF)₂ReO₄·H₂O [2] and in this work as Se-I at T=197 K in (ET)₂Dy(NO₃)₄. The insert of dysprosium nitrate complexes as anions does not lead to the significant magnetic effect on phase transition. It is explained by negligible hybridization of f-orbitals and shielding of ligand field. Indeed, nor interlayer π -f exchange with delocalized charge carriers (holes), nor intralayer f-f superexchange between local magnetic moments of Dy³⁺ have not been detected at T>2 K. We believe that magnetic anisotropy of dysprosium complex anions contribute to EPR linewidth via the dipole-dipole interactions among hopping spins on ET and local moments of Dy³⁺.

References

- [1] Kushch N.D., Kazheva O.N., Gritsenko V.V., Buravov L.I., Van K.V., Dyachenko O.A., *Synth. Met.*, (2000), **123**, 171-177.
- [2] Shvachko Yu. N., Starichenko D.V., Korolyov A.V., Kushch N.D., Yagubskii E.B., *J. Phys.: Condens. Matter*, (2007), **19**, 406210-406220.

ELECTRONIC STRUCTURE OF β -CAROTENE: THEORY AND EXPERIMENT

Shvachko Yu.N.¹, Kurmaev E.Z.¹, Pederson M.R.², Baruah T.³, Wilks R.⁴ and Moewes A.⁴

¹Institute of Metal Physics, Russian Academy of Sciences, Ural Division, 620219 Yekaterinburg, Russia; yurii.shvachko@imp.uran.ru

²Center for Computational Materials Science, Code 6392, Naval Research Laboratory, Washington DC 20375-5345, USA

³Department of Physics, University of Texas at El Paso, El Paso, TX 79968, USA

⁴Department of Physics and Engineering Physics, University of Saskatchewan, 116 Science Place Saskatoon, Saskatchewan S7N 5E2, Canada

Single molecule wires providing nanometric electron/hole transport between functionalized supramolecular complexes become a conceptual component of next generation flexible electronic devices. One of the most challenging proposals for molecular wires includes bifunctionality. Owing to peculiarities of electronic structure the conductance of some conjugated polymers may become a function of external fields or conformational order [1]. Besides, π -coupling plays a significant role in building molecular junctions.

Carotenoids and β -carotene in particular, are considered as a good prototype family of single molecule conductors [2]. Rigid polyene chain of 9÷11 conjugated C=C bonds (~3 nm) in trans-configuration possess a unique structure of low-lying unoccupied molecular orbitals (LUMO) that makes carotenoids an exclusive group of natural compounds capable of charge and energy transfer in Light-Harvesting Complexes (LHC).

The mechanism of their functionality comes from HOMO-LUMO electronic structure, in particular from the interplay between the ground state, S_0 (1^1A_g), the first excited singlet S_1 (2^1A_g), and optically active S_2 (1^1B_u) states. The ground state S_0 and the low-lying excited singlet state S_1 belong to the same A_g symmetry of idealized C_{2h} point group. Hence, electronic transitions between S_0 and S_1 states are forbidden by symmetry. Most of carotenoids with terminal isoprenoid rings, exhibit broad, unstructured fluorescence spectra, and have extremely low emission yields. For β -carotene the quantum yield of fluorescence ($S_0 \rightarrow S_1$) is on the order of 10^{-4} or less. The spectral origin of the observed transitions is unclear. Due to experimental difficulties of direct measurement and/or location assignment for the excited states S_N , in particularly first excited state S_1 , the mechanisms explaining the unique properties of carotenoids are still poorly understood.

In present work we perform *ab-initio* calculations of the electronic structure and resonant inelastic X-ray scattering (RIXS) measurements of solid β -carotene at carbon K-edge. The combined approach is applied for direct measurement of the HOMO-LUMO band gap value, both from theory and experiment. We present self-consistent analysis of C 2p density of states (DOS) distribution and estimate the energies of the excited states S_1 (283.9 eV), S_2 (284.8 eV), S_3 (286.3 eV) and HOMO-LUMO gap value (1.9 eV). Theoretical and experimental values are obtained respectively for 2 optically active ($S_0 \rightarrow S_2$) 20,970/21,780 cm^{-1} , ($S_0 \rightarrow S_3$) 33,880/33,070 cm^{-1} and "forbidden" ($S_0 \rightarrow S_1$) 15,320/14,920 cm^{-1} transitions. The unusual fine structures of S_1 and S_2 states are discussed in relation to the consequences of rapid intramolecular vibronic relaxation. Respective energy level diagram is presented.

References

- [1] Schon J. H., Meng H., Bao Z., Field-Effect Modulation of the Conductance of Single Molecules, Science, (2001), **294**, 2138—2140.
- [2] Li J., Tomfohr J. K., Sankey Otto F., Theoretical study of carotene as a molecular wire, Physica E, (2003), **41**, 133—138.

MAGNETIC PROPERTIES OF TiO₂ NANOPARTICLES DOPED WITH Co(II) AND Fe(II): EPR AND MAGNETIZATION DATA

Shvachko Yu.N., Uimin M. A., Mysik A. A., Schegoleva N.N., Gaviko V.S., Yermakov A. Ye.

Institute of Metal Physics, Russian Academy of Sciences, Ural Division,
Yekaterinburg 620219, Russia; yurii.shvachko@imp.uran.ru

Since the first report of high-T_c ferromagnetism in Zn_{1-x}Co_xO [1] controversial studies have predicted the promotion of ferromagnetism in oxide systems by magnetic defects [2]. EPR and X-ray experiments confirm that at $x < 0.1$ Co(II) substitute metal ions in the lattice rather than form clusters [3] and nontrivial magnetic properties are possible. Doped nano powders TiO₂ expected to become the base for novel functional materials such as spin selective catalysts, photocatalytic electrodes for photoelectrolysis of water, and composite materials with reduced generation of toxic chemicals during and after combustion.

We report experimental results on EPR and magnetometry in mono-dispersed powders Ti_{1-x}Me_xO with Me = Co(II), Fe(II), and $x = 0.05$. Two types of initial TiO₂ powder were distinguished by X-ray analysis: unidentified phase (x-phase), anatase (80%). All x-phase TiO₂ samples are EPR silent, whereas the anatase phase reveals 3 overlapped lines from O²⁻ vacancies, V_O : $\Delta B = 26 \pm 35$ G; $g = 2.004, 1.993, 1.972$; $I_{tot} \sim 10^{16}$ spin/g. Annealing at 500 C (H₂, 2 atm) do not cause EPR activity in both types, reducing V_O contribution to $\sim 3\%$.

Magnetic response greatly changes with 5% doping: Ti_{0.95}Fe_{0.05}O_{2- δ} and Ti_{0.95}Co_{0.05}O_{2- δ} . EPR is not observed in the initial species. Two step annealing, 30 min at 600 C (air) and 30 min at 800 C (vac) induces strong signal with $I_{tot} \sim 10^{22}$ spin/g (Co, Fe). EPR lines are broad $\sim 10^3$ G, but reveal unresolved components, $g = 2.1$ and 2.5 . Final treatment at 800/900 C (30 min, vac) does not further increase of EPR intensity saturating at 10^{22} spin/g (Co, Fe). However, in Ti_{0.95}Fe_{0.05}O_{2- δ} EPR spectrum consists of equally weighted lines with $g = 2.07$ and 2.82 , while in Ti_{0.95}Co_{0.05}O_{2- δ} the only line exists at $g = 2.38$. We consider the linewidth of ~ 1500 G and high EPR intensities as indications of magnetic order. Higher g -value in Ti_{0.95}Fe_{0.05}O_{2- δ} (20%) indicate the higher value of local magnetic field in the bulk. Interestingly, that $\sim 50\%$ of EPR response in Ti_{0.95}Fe_{0.05}O_{2- δ} has $g = 2.069$, which is attributed to paramagnetic contribution. Thus, in contrast to Ti_{0.95}Co_{0.05}O_{2- δ} a considerable fraction of Fe local moments in Ti_{0.95}Fe_{0.05}O_{2- δ} are not involved into magnetic state. Magnetization data confirm lower magnetic response.

The doped anatase nanocrystals (60% anatase) Ti_{0.95}Co_{0.05}O_{2- δ} , show broad and narrow lines: equidistant 3 lines $g = 2.018, 1.987, 1.956$; $\Delta B = 22$ G from O₂ surface states; 4th line $g = 2.0088$, $I_{pr} = 5.43 \cdot 10^{16}$ spin/g from bulk V_O . No signal from Fe²⁺ ions were detected. Annealing at 800/900 C causes structural transformations to rutile phase in the bulk of TiO₂. Observed signal has Gaussian shape and isotropic g -factor ~ 2.37 . Larger g -shift indicate stronger local magnetic field in the bulk. Thus, co-existence of polarization enhancement and weak local field in Ti_{0.95}Fe_{0.05}O_{2- δ} and Ti_{0.95}Co_{0.05}O_{2- δ} nanoparticles can be understood in terms of spin canting within antiferromagnetic structure detected as weak ferromagnetism.

References

- [1] Ueda K., Tabata H., Kawai T., Magnetic and Electric Properties of Transition-Metal-Doped ZnO Films, *Appl.Phys.Lett.*, (2001), **79**, 988-990.
- [2] Patterson C.H., Magnetic defects promote ferromagnetism in Zn_{1-x}Co_xO, arXiv: cond-mat/0512101 v1 5Dec2005.
- [3] Jedrecy N., von Bardeleben H.J., Zheng Y., Cantin J.L., EPR study of Zn_{1-x}Co_xO: A predicted high-temperature ferromagnetic semiconductor, *Phys.Rev. B* (2004), **69**, 041308.

ELECTRONIC STRUCTURE OF HARD α -KERATINS: PHYSICAL BASIS AND PERSPECTIVES IN DIAGNOSTICS

*Shvachko Yu.N.¹, Baytemirov D.R.^{1,2}, Starichenko D.V.¹, Kurmaev E.Z.¹,
Demidov S. M.³, Wilks R.⁴ and Moewes A.⁴*

¹Institute of Metal Physics, Russian Academy of Sciences, Ural Division,
620219 Yekaterinburg, Russia; yurii.shvachko@imp.uran.ru

²Ural State Technical University, Mira st., 19, A-203, 620002 Yekaterinburg, Russia

³City Mammology Center of Yekaterinburg, Ural State Medical Academy,
3 Repin str., 620219 Ekaterinburg, Russia

⁴Department of Physics and Engineering Physics, University of Saskatchewan,
116 Science Place Saskatoon, Saskatchewan S7N 5E2, Canada

X-ray studies of V. James demonstrated first that a specific change occurs in the diffraction pattern (SAXS) of pubic hair for persons with breast cancer. Further research has shown that this change is present in the hair at an earlier stage of the cancer growth than is detectable by mammography. In addition, the change has been found to disappear when the tumor has been successfully removed [1, 2]. To date, the origin of the "diffusive rings" in the SAXS as well as their physical basis are not clarified.

We report comparative experimental examination of X-ray Emission/Absorption Spectra (XPS) and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) of human hairs in order to detect pathological changes in their electronic structure. The analysis has been undertaken for 4 groups of patients: Normal; Non-Malignant; Family Roots; Sporadic or Hereditary BC.

Using a building block approach (BBA), we determined that the C1s/N1s XAS spectra of the human hairs can not be represented by the sum of the spectra of the appropriate amino acid monomers (the peptide bond was shown to have little effect on the electronic structure). This result is supported by the spectral simulations employing specific C1s XAS spectra of individual aminoacids [4]. Our work confirms that C1s XAS spectra have systematic deviations in relative ratio of 285.4/288.6 eV and partially resolved 287.5 eV peaks for pubic hairs of S/HBC group. The study was extended to include an examination of the N1s and O1s XAS of α -keratin peptides. However, simple BBA does not allow to take into account interactions of amino acid residues within keratin associates, which lead to strong EPR signal. It is clear from our results that these effects have a significant influence on the electronic structures of the N and O sites, which may be more promising probes of protein electronic structure giving more perspectives in diagnostics.

The possible use of XPS/EPR to diagnose cancer remains conjectural. However, BRCA1/2 mutations, which supposed to affect the encoding of α -keratins suggest that C1s/N1s spectral contributions related to interacting peptides have to change. If so, the informative characteristics must be gleaned after more delicate treatment.

References

- [1] James V.J. Corino G, Robertson T, Dutton N, Halas D, Boyd A, Bentel J, Papadimitriou J., Early diagnosis of breast cancer by hair diffraction, *Int. J. Cancer.*, (2005), **114**(6), 969–972.
- [2] James V.J., *Cancer Detect Prev.*, (2006), **30**(3), 233–238; Corino G, French P., Diagnosis of breast cancer by X-ray diffraction of hair, *Int. J. Cancer*, (2008), **122**, 847–856.
- [3] Baytemirov D. R. , Starichenko D. V. , Pravilshkina T. A. , Konev S. F., Shvachko Yu. N., Paramagnetism of melanoprotein fibres, *Fibre Chemistry*, (2007), 506–512.
- [4] Boese J., Osanna A., Jacobsen C., Kirz J., Carbon edge XANES spectroscopy of amino acids and peptides, *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, (1997), **85**, 9–15.

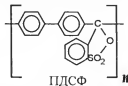
О ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ ХИНОИДНЫХ СТРУКТУР ТИПА УГЛЕВОДОРОДА ЧИЧИБАБИНА В ПОЛИДИФЕНИЛЕНСУЛЬФОФАЛИДЕ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Шишлов Н.М., Лебедев Ю.А. , Гилева Н.Г.*

Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа, Россия, e-mail: shishlov@anrb.ru

*Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, г. Уфа, Россия

Углеводородные бирадикалы в триплетном состоянии вследствие их повышенной реакционной способности сравнительно легко дают димерные и полимерные формы с монарадикалами в конечных положениях. Естественно предположить, что создание аналогов углеводородных бирадикалов в главных цепях полимеров, где затруднены взаимодействия между ними, позволит изучить некоторые их свойства в более чистом виде. В процессе исследования различных воздействий на полидифениленсульфофалид (ПДСФ) и его солевые формы было обнаружено образование синих центров окраски (ЦО), которые, исходя из строения полимера, и на основании наблюдаемых электронных спектров ($\lambda_{\text{max}} \sim 570$ нм) были отнесены к хиноидным структурам типа углеводорода Чичибабина (ХС типа УЧ). ХС типа УЧ образуются при щелочном гидролизе ПДСФ, при восстановлении ПДСФ металлическим литием и сольватированными электронами, при термолитическом литиевом соли ПДСФ, при химических реакциях ПДСФ в смеси анилин-циклогексанон (см. [1] и ссылки там). При восстановлении ПДСФ происходит раскрытие сульфоталидных циклов полимера с образованием триарилметильных радикалов (ТАМР). Соседние ТАМР и дают ХС типа УЧ. Большой интерес представляет вопрос о наблюдении сигнала ЭПР триплетного состояния ХС в ПДСФ, тем более, что о сигнале ЭПР «классического» УЧ имеются довольно противоречивые сведения. Брауэр и др. [2] отнесли к триплетному состоянию УЧ сигнал ЭПР с тонкой структурой ($D = 144$ Гс, $E = 5$ Гс). Теоретические расчеты с некоторыми оговорками [3] подтверждали это отнесение. Однако аналогичный сигнал ЭПР для УЧ больше никто не наблюдал и, соответственно, это отнесение подвергалось сомнению [1, 4]. Наши попытки наблюдать подобные сигналы ЭПР для ХС типа УЧ в ПДСФ также не увенчались успехом. Авторы [4] на основании изучения спектра ЭПР триплетного состояния бирадикала близкого по строению к УЧ высказали предположение, что для УЧ параметр $D \sim 5$ Гс, и наблюдению сигнала ЭПР триплетного состояния УЧ мешают сигналы монарадикальных примесей. В двух случаях восстановления ПДСФ при комнатной температуре фиксируются сигналы ЭПР связанные с синими ЦО. Во-первых, это синглет с $\Delta H \sim 7$ Гс наблюдаемый при восстановлении ПДСФ металлическим литием в ДМСО. Во-вторых, это синглет с $\Delta H \sim 5$ Гс наблюдаемый при восстановлении пленок ПДСФ в системе жидкий аммиак-натрий. Эти синглеты наблюдаются при большой концентрации синих центров окраски, и их интенсивность резко уменьшается при 77 К, что является веским аргументом в пользу их триплетного происхождения. Данные сигналы ЭПР предварительно отнесены нами к триплетному состоянию ХС типа УЧ. Требуется дальнейшее изучение свойств ХС типа УЧ в ПДСФ. В частности, несомненный интерес представляет изучение влияния внутримолекулярного спинового обмена на форму сигнала ЭПР триплетной формы хиноидных структур в полимере.



Литература

1. Шишлов Н.М. Успехи химии, (2006), **75**, N10, 956.
2. H.-D. Brauer, H. Stieger, H. Hartman. *Z. physik. Chem. N.F.*, (1969), **63**, 50.
3. G.R. Luckhurst, G.F. Pedulli, M. Tiecco. *J. Chem. Soc. B*, (1971), 329.
4. T. Sugimoto, J. Sakaguchi, H. Ando, T. Tanaka, Z. Yoshida, J. Yamauchi, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai. *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), **114**, 1893.

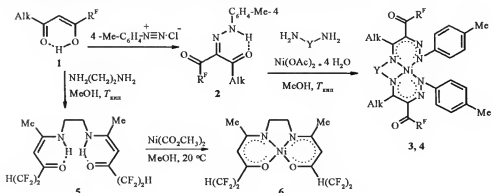
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ХЕЛАТОВ ФТОРАЛКИСОДЕРЖАЩИХ (ГИДРАЗОН)ИМИНОВ 1,2,3-ТРИОНОВ

Щегольников Е.В.¹, Худина О.Г.¹, Бургарт Я.В.¹, Салоутин В.И.¹, Чупахин О.Н.¹,
Бухвалов Д.В.², Стариченко Д.В.², Королев А.В.², Швачко Ю.Н.², Устинов В.В.²

¹ Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия, 620041, ул. С. Ковалевской, 22

² Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия, 620041, ул. С. Ковалевской, 18
E-mail: schegolkov@ios.uran.ru

Никелевые хелаты (гидразон)иминов 1,2,3-трионов **3**, **4** получены темплатной конденсацией 2-арилгидразонов 1,2,3-трионов **2**, ацетата никеля (II) и *o*-фениллен- или этилендиамина. Комплекс **6** синтезирован из лиганда **5** обработкой спиртово-водным раствором ацетата никеля. В результате РСА для комплексов **3** и **6** установлена тетраэдрически искаженная квадратная координация атомов никеля и практически плоскостная для хелата **4**.



3: Y = C₆H₄, R^F = HCF₂-CF₂, Alk = Bu; **4**: Y = CH₂-CH₂, R^F = HCF₂-(CF₂)₃, Alk = Me

Тетраэдрические искажения квадратного окружения Ni(II) в молекулах **3** и **4** стремятся инвертировать взаимное положение t_{2g} - и e_g -состояний, так что при понижении симметрии d_{yz} -, d_{xz} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали сдвигаются навстречу друг другу. Уже при небольших тетраэдрических искажениях можно ожидать существенного сближения $d_{x^2-y^2}$ -орбитали с верхней заполненной d -орбиталью, на которых по правилу Хунда возникает высокоспиновое состояние с $S = 1$. Таким образом, наблюдаемые структурные искажения координационного узла в соединениях **3** и **4** предполагают возможность реализации парамагнетизма, что и наблюдается в эксперименте для хелата **3**. Однако для комплекса **4** обнаружен диамагнетизм, который подтверждается отсутствием сигнала ЭПР.

В соответствии со структурными данными для комплекса **6** предполагались диамагнитные свойства. Однако в эксперименте обнаружен слабый парамагнетизм. Вероятной причиной может являться спиновый вклад, обусловленный искажениями координационного узла за счет выхода атомов Ni (± 0.034 Å) из хелатной плоскости NiO₂N₂. Таким образом, в **6** наблюдается расхождение расчетного и экспериментального спинового состояния.

Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики

Тезисы докладов IV Международной конференции

Ответственная за выпуск *О.А. Кузнецова*
Компьютерная верстка *А.В. Романовой*

Подписано в печать 30.09.2008. Формат 70×100 1/16.
Бумага типографская. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 10,0. Тираж 200 экз. Заказ № 295.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
620219, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20

Типография «Уральский центр академического обслуживания»
620219, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

